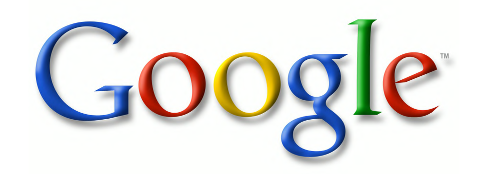
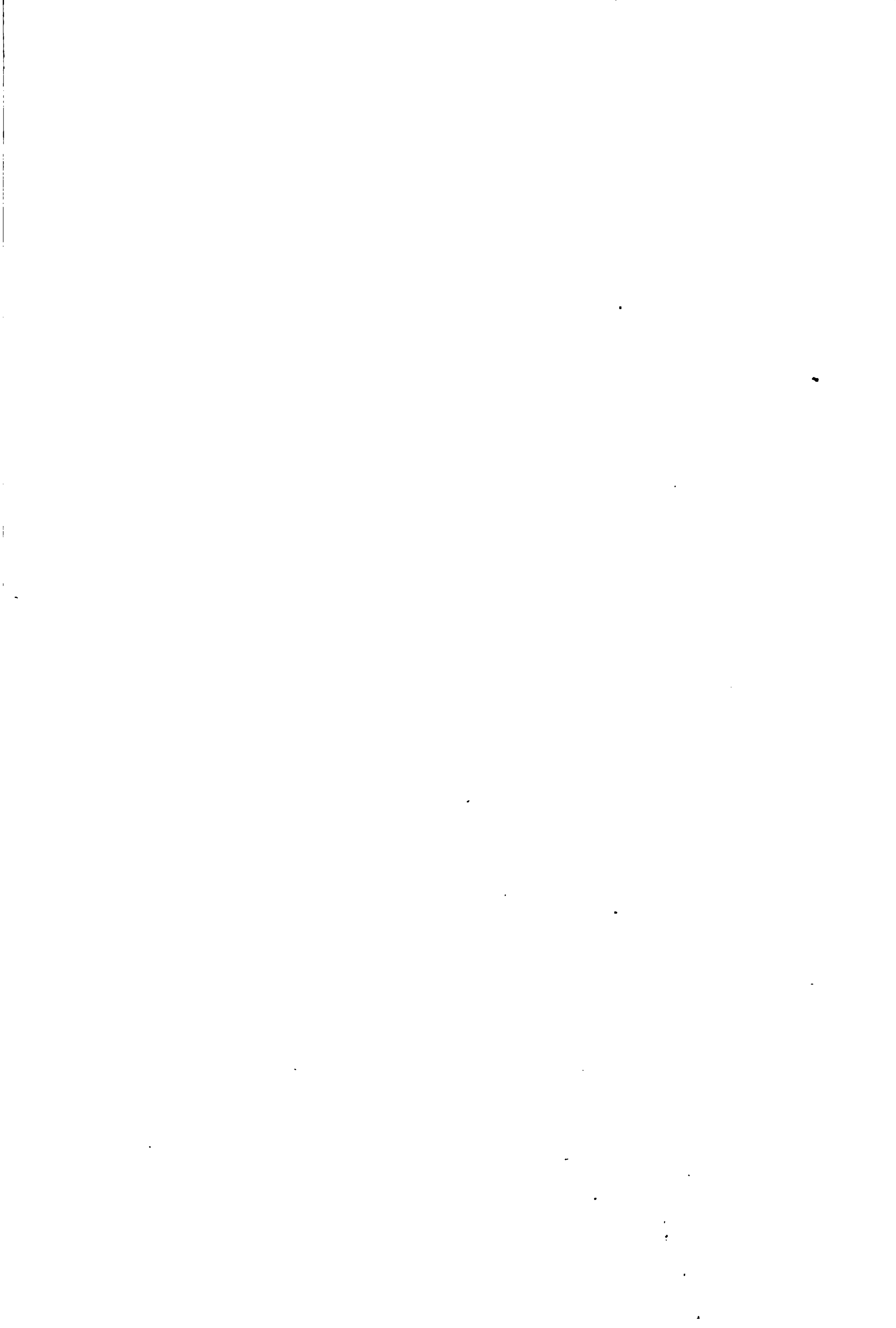
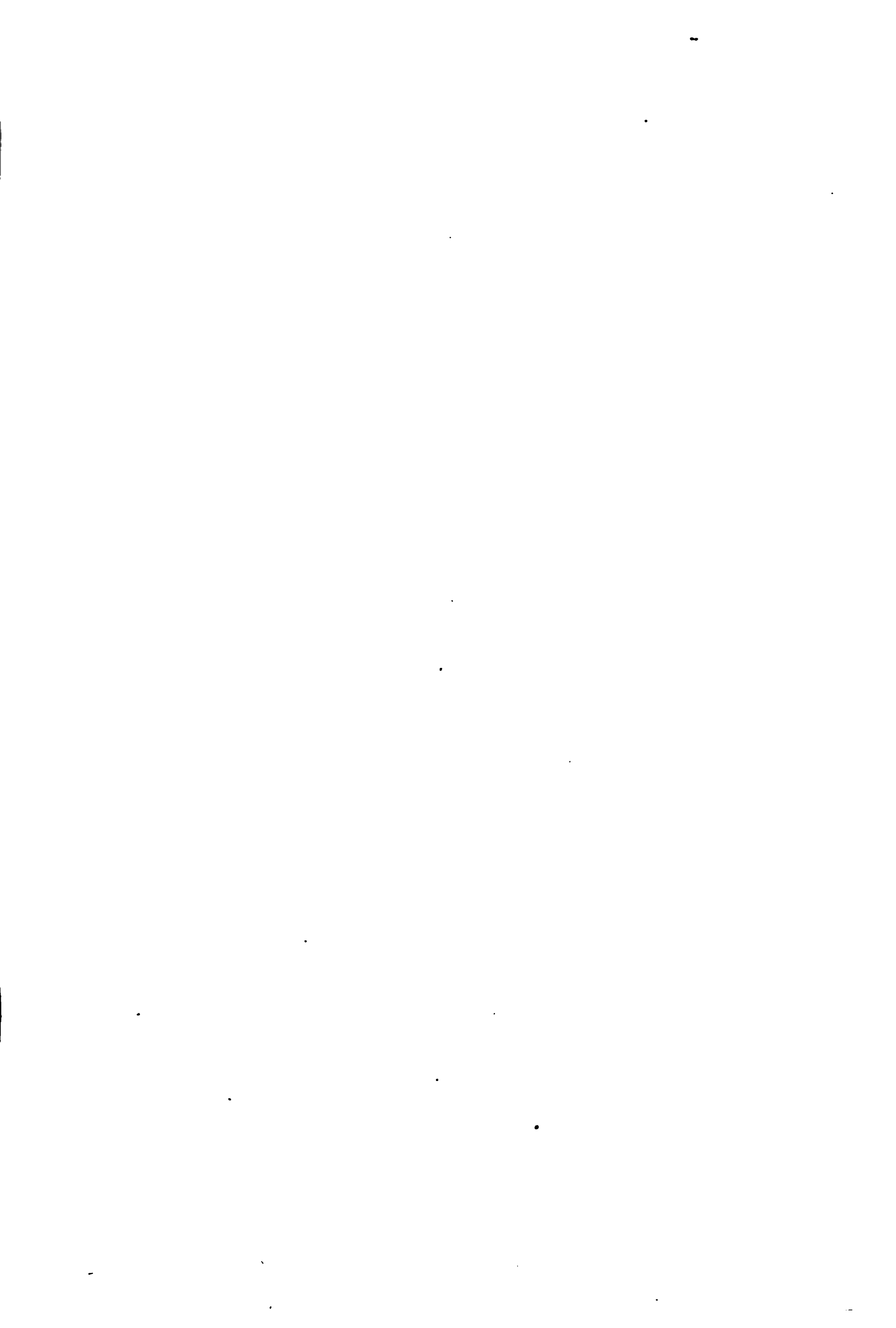
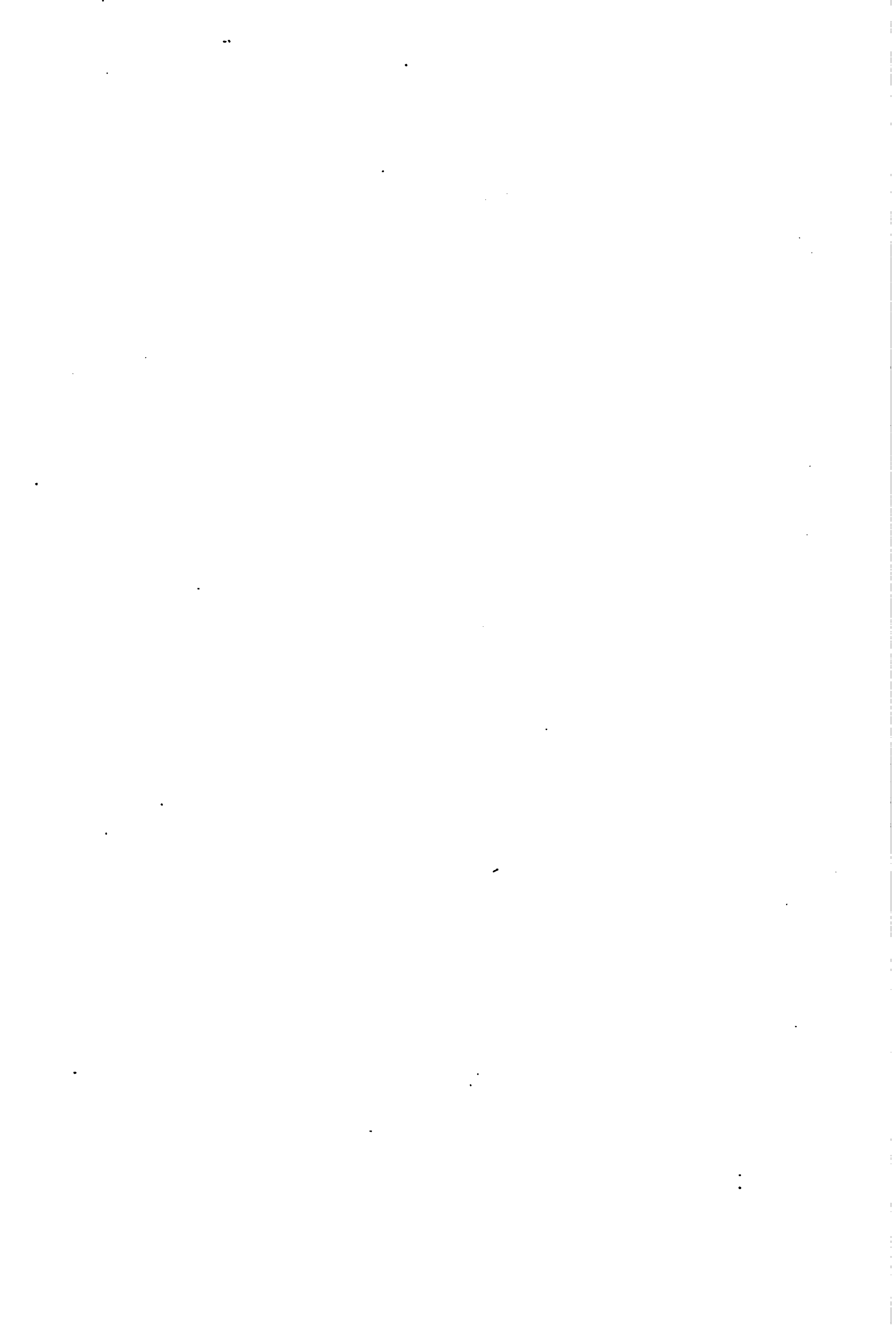





VE
RI
TAS
CHRISTO ET ECCLESIAE
SIGILLUM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG





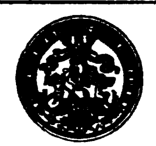


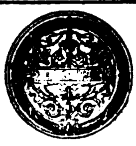
684. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.

Forts. v. Heft 677. — Schluss d. I. Bandes.





Vollständig gelöste

Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) **u. höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 677. — **Schluss des I. Bandes.**

Inhalt:

Titelblätter. — Vorwort. — Inhaltsverzeichnis.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

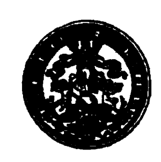
Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

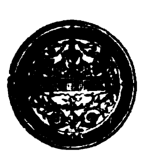
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Kleyers Encyklopädie



der gesamten



mathematischen, technischen und exakten

Natur-Wissenschaften.

Lehrbuch

der

anorganischen

reinen und technischen Chemie

(Experimental-Chemie)

von

Wilh. Steffen.

1886, Nov. 16 – 1890, Nov. 11.

Haven fund.

Lehrbuch

der

reinen und technischen Chemie.

Anorganische Experimental-Chemie.

I. Band:

Die Metalloide.

Mit 2208 Erklärungen, 332 Experimenten und 366 in den Text gedruckten Figuren.

Für das Selbststudium und zum Gebrauch an Fortbildungs-, Fach-, Industrie-, Gewerbeschulen und höheren technischen Lehranstalten

bearbeitet

nach System Kleyer

von

W. Steffen,
Chemiker in Homburg v. d. Höhe.

Stuttgart.
Verlag von Julius Maier.
1889.

Buchdruckerei von Carl Hammer in Stuttgart.

Vorwort.

Die ausserordentlich günstige Aufnahme, welche die bisher erschienenen Lehrbücher von Dr. *Kleyers* Encyklopädie der gesamten mathematischen, technischen und exakten Natur-Wissenschaften gefunden haben, bestimmte Herausgeber und Verleger von jenem Gesamtwerk auch die Lehrbücher der Chemie erscheinen zu lassen. Nicht ohne Bedenken hatte ich mich dazu verstanden, die mir von Herrn Dr. *Kleyer* und dem Herrn Verleger angetragene Bearbeitung dieser Lehrbücher zu übernehmen, indem ich die Schwierigkeiten voraussah, welche die Behandlung einer hauptsächlich beschreibenden Naturwissenschaft nach dem *Kleyer*schen System mit sich bringen musste. Allein der Erfolg und die Anerkennung, welche bisher dem Lehrsystem Kleyer in so hohem Masse zu Teil geworden sind, ermutigten mich dennoch, der Aufforderung nachzukommen.

Meiner Bearbeitung der Chemie nach *Kleyers* System musste ich naturgemäss folgende Gesichtspunkte zu Grunde legen:

1). Die Lehrbücher für solche Leser, welche keine andere als die elementare Schulbildung genossen haben, soweit verständlich abzufassen, dass sie sich daraus durch Selbststudium mit Leichtigkeit diejenigen chemischen Kenntnisse erwerben können, welche heutigen Tags im Berufe, Gewerbe, Handel und im täglichen Leben unentbehrlich sind;

2). die Lehrbücher unter Berücksichtigung der rein praktischen und technischen Seite in dem Masse auf der Höhe der Wissenschaft zu halten, dass dieselben auch den Anforderungen der Industrie-, Gewerbe- und Fachschulen möglichst genügen, den Studierenden an technischen Hochschulen und Universitäten jeder Zeit als praktische Ratgeber und Repetitorien, den Gebildeten, welche sich mit den Lehren der Chemie bekannt machen wollen, den Aerzten und andern Fachmännern, denen eine nähere Kenntnis von der chmischen Wissenschaft auch in ihrer steten Weiterentwickelung ein Bedürfnis ist, dienen können, und

3). den Stoff der Lehrbücher in möglichst übersichtlicher Form zu behandeln, sowie durch zahlreiche genaue Beschreibungen wichtiger Experimente und der bei ihnen angewandten Apparate es einerseits dem Lernenden zu ermöglichen, auch ohne praktische Thätigkeit im Laboratorium in die chemische Wissenschaft einzudringen, andererseits dem Lehrer in der Einteilung des zu besprechenden Stoffs, sowie in der Wahl der Experimente behülflich und bei der Ausführung der letzteren stets ein zuverlässiger Ratgeber zu sein.

In dem grössten Teile der bisher erschienenen Lehrbücher sind die Thatsachen und die sich aus ihnen ergebenden Folgerungen, die sog. Theorie, getrennt behandelt, indem letztere gewöhnlich der Einleitung zu Grunde gelegt wurden, während jene in einem speziellen Teil meist nach einer Schablone besprochen sind.

Für ein populäres Lehrbuch, welches wie das vorliegende hauptsächlich zum Selbststudium bestimmt ist, erschien mir aber eine solche Anordnung von vornherein nicht geeignet, da dem meist auf sich selbst angewiesenen Anfänger, ohne nähere Kenntnis der Thatsachen und Erscheinungen, eine Einführung in die Theorien bezw. eine die „allgemeine Chemie" erschöpfende Einleitung unverständlich bleiben, wenigstens denselben nur zu leicht ermüden würde. Diese Lehrbücher verfolgen aber im allgemeinen den Zweck, unter möglichster Wahrung einer wissenschaftlichen Behandlung des Stoffes den Studierenden allmählich mit den wichtigsten Erscheinungen auf dem Gebiete der angewandten Chemie vertraut zu machen und ihm dabei gleichzeitig einen Einblick in die praktische Verwertung und Ausnutzung chemischer Metamorphose zu ermöglichen. Auf Grund dieser Erwägungen habe ich bei der Abfassung der Lehrbücher der anorganischen wie auch der organischen Elementar- und Experimental-Chemie nur das für ein richtiges Verständnis des folgenden rein beschreibend behandelten Teiles durchaus Notwendige als „Vorbegriffe" in der Einleitung vorausgeschickt, während die Theorien und Verallgemeinerungen als Schlussfolgerungen der bereits gebrachten Thatsachen den Gegenstand eines besonderen Lehrbuchs bilden werden.

Wenn es auch nicht zweifelhaft sein kann, dass die Einteilung der Elemente in Metalloide oder Nichtmetalle und Metalle über kurz oder lang einer mehr wissenschaft-

lichen Gruppierung nach dem auf der Atomgewichtsgrösse basierenden sog. periodischen Systeme weichen muss, so habe ich es doch aus praktischen Gründen für zweckmässig gehalten, für diese populär gehaltenen Lehrbücher gänzlich davon abzusehen, vielmehr die bisherige Einteilung beizubehalten.

Das vorliegende als erster Teil der anorganischen Chemie erscheinende Lehrbuch behandelt die „Metalloide“ und bildet einen für sich abgeschlossenen Band von Kleyers Encyklopädie. Ich habe darin, dem System entsprechend, eine möglichst elementare Ausdruckweise angewandt, vorkommende Fremdwörter, sowie technische Bezeichnungen erklärt und erläutert, auf jede irgendwie möglich erscheinende Gefahr beim Experimentieren aufmerksam gemacht und von Anfang an darauf hingewiesen, welcher Nutzanwendung das eine oder andere fähig ist. Sollte mir nun der Vorwurf gemacht werden, dass ich in dem einen oder anderen Punkt zu weit gegangen sei, so möchte ich im voraus bemerken, dass man in dieser Hinsicht bei einem populären Lehrbuch meines Erachtens überhaupt nie in diesen Fehler verfallen kann. Es ist z. B. ein grosser Irrtum, wie auch ich aus Erfahrung weiss, wenn man sich dem Glauben hingibt, dass die gebräuchlichsten Fremdwörter, wie: Experiment, Prozess, Operation, Symbol, qualitativ, Atmosphäre etc., jedermann von vornherein völlig klar und geläufig seien. Ein praktischer Lehrer, der als Direktor einer Fachschule viele heterogene Elemente zu unterrichten hat, ist auf Grund langjähriger Erfahrung zu der wohl zu beachtenden Ueberzeugung gelangt, dass man im Unterricht sehr wenig bezw. nichts erreicht, wenn man bei den Schülern viele Vorkenntnisse voraussetzt oder sich von seinem höheren, wissenschaftlichen Standpunkt nicht auf Augenblicke freizumachen weiss.

Bei der Besprechung der einzelnen Elemente habe ich eine besondere Gruppierung der letzteren nicht vorgenommen. Es erschien mir im vorliegenden Falle praktischer, mehr empirisch vorzugehen und einfach nach der Besprechung eines weiteren Elements jedesmal die Verbindungen desselben mit den vorhergehenden Elementen zu behandeln. Ueberall, wo es einigermassen angezeigt erschien, sind die Darstellung und Eigenschaften der Stoffe durch Experimente erläutert. Bei den Gewinnungsmethoden sind hauptsächlich diejenigen hervorgehoben, welche zur rationellen Massenerzeugung dienen und bei der Grossindustrie Anwendung finden. Die mehrfach eingefügten Abbildungen industrieller Apparate sollen aber nur den Fabrikbetrieb im Prinzip veranschaulichen, dürfen bei dem Leser jedoch nicht den Glauben erwecken, als ob überall nach der einen, gleichen Schablone gearbeitet würde. Ferner sind in dem Werke von den wichtigsten Elementen und Verbindungen, hoffentlich nicht ohne Nutzen für manchen, neben den Synonymen auch noch die fremdländischen Bezeichnungen aufgeführt. Ebenso dürfte wegen der Angaben über die Ausdehnung, welche die Verwertung der wichtigsten Körper findet, und über die Gesamtproduktion, soweit dies auf Grund des statistischen Materials möglich war, das vorliegende Werk auch den Angehörigen anderer technischer Berufszweige, sowie dem Handelstande als Nachschlagebuch nicht unwesentliche Dienste leisten. Es war überhaupt mein Bestreben, unter Wahrung einer wissenschaftlichen Form, ohne dabei die Grenzen des Elementaren zu überschreiten, das Werk in jeder Richtung gemeinverständlich und nutzbringend zu gestalten.

Die Figuren in dem Werke sind teilweise nach eigenen und teilweise nach solchen Entwürfen, welchen ich bereits bestehende Abbildungen zu Grunde gelegt hatte, sämtlich neu geschnitten, auch bildet die grosse Zahl derselben, sowie die ganze Ausstattung des Werkes einen Beweis dafür, dass neben dem Verfasser auch der Verleger ernstlich bemüht war, etwas Gutes zu schaffen.

Im übrigen bitte ich, in der Kritik das Werk nicht anders als ein populäres, praktischen Bedürfnissen angepasstes Lehrbuch zu betrachten. — Wer einmal selbst in der Lage war, populär gehaltene Lehrbücher etc. zu verfassen, der wird auch wissen, mit welchen Schwierigkeiten der Autor bei der Bearbeitung derartiger Werke, zumal eines in Lieferungen erscheinenden, fortwährend zu kämpfen hat.

Möge auch diesem Lehrbuche die Anerkennung zu teil werden, welche das Gesamtwerk bisher gefunden hat!

Homburg v. d. Höhe, den 1. November 1889.

Wilhelm Steffen.

Inhaltsverzeichnis.

I. Vorbegriffe.

II. Metalloide oder Nichtmetalle.

Dem II. Band (Metalle) wird ein ausführliches alphabetisches Register über beide Bände beigegeben.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

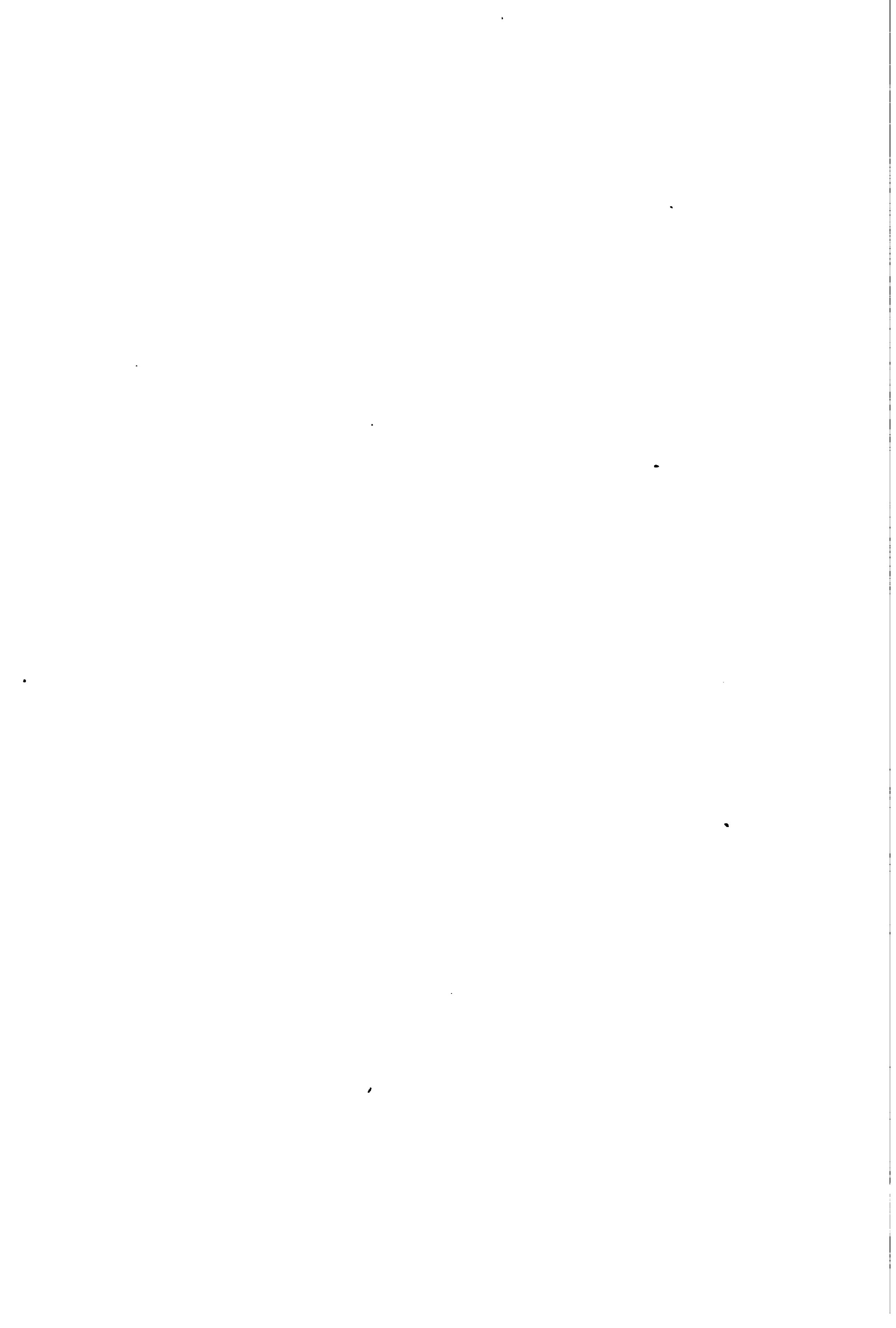
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

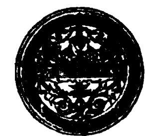


264. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Heft 1. — Seite 1—16.
Mit 12 Figuren.





Vollständig gelöste

Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen** der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.**
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Ingenieur und Lehrer, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Heft 1. — Seite 1—16. Mit 12 Figuren.

Inhalt: Elementar- oder Experimental-Chemie. — Vorbegriffe. — Ueber die Chemie im allgemeinen. — Ueber die chemischen Prozesse im allgemeinen. — Ueber die chemische Zerlegung (Analysis) der Körper im allgemeinen. — Ueber die chemischen Elemente im allgemeinen. — Ueber die chemischen Verbindungen der Elemente (Synthese) im allgemeinen. — Ueber die Verbindungs- oder Aequivalentgewichte im allgemeinen. — Ueber die Atome, Molekule und die Atom- und Molekulargewichte im allgemeinen. — Ueber die chemische Werthigkeit oder Valenz im allgemeinen.

Stuttgart 1886.
Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Die Elementar- oder Experimental-Chemie.

I. Vorbegriffe.

Anmerkung 1. Sollte dem Studierenden, bezw. dem Anfänger nach kurzem Studium dieses 1. Abschnitts (der „Vorbegriffe“) das eine oder das andere noch nicht vollkommen verständlich sein, so soll er ohne Rücksicht dessen dennoch zum Studium des folgenden Abschnitts übergehen, indem an geeigneter Stelle, an Handen vorgeführter Experimente und Beispiele, durch das ganze Werk hindurch auf das in den „Vorbegriffen“ Gesagte stets erklärend von neuem hingewiesen wird, infolgedessen die in diesem Abschnitt gegebenen Definitionen verständlicher werden.

A. Ueber die Chemie im allgemeinen.

Frage 1. Was versteht man unter Chemie im allgemeinen?

Antwort. Unter Chemie im allgemeinen versteht man denjenigen Teil der Naturwissenschaft, der sich mit den stofflichen (materiellen) oder körperlichen Veränderungen, den sogen. chemischen Veränderungen aller in der Natur sich vorfindlichen und neu entstehenden Körper oder Dinge beschäftigt (siehe Erkl. 1).

Erkl. 1. Ueber die Herkunft des Wortes „Chemie“ bestehen verschiedene Ansichten. Einige wollen es nach Plutarch (100 n. Chr.) von „Chemi“, das schwarze Land (von dem koptischen Worte „cham“, „chami“, schwarz), oder χημία (chemia), die ägyptische Kunst, Kunst des schwarzen Ackerlandes (Aegypten) ableiten, wovon wiederum der alte deutsche Name „Schwarzkunst“ abstammen soll.

Andere wollen es aus dem Griechischen χέω, χεύω, ich giesse, schmelze, oder von χυμίον, Saft, χυμεία = Vermischung, ableiten.

Das Wort „Chemie“ ist übrigens zur Zeit Constantins des Grossen (324 n. Chr.) schon allgemein bekannt gewesen, da schon von Diokletian erzählt wird, dass er die Bücher der Aegypter über „Chemie des Goldes und des Silbers“ verbrennen liess. Neuere Schriftforschungen deuten darauf hin, dass in noch viel älterer Zeit unter den Aegyptern und Indern nicht unbedeutende chemische Kenntnisse verbreitet gewesen sein müssen, welche aber in späterer Zeit wieder zum grössten Teil verloren gingen.

B. Ueber die chemischen Veränderungen oder chemischen Prozesse im allgemeinen.

Anmerkung 2. Bei der Ausführung von Experimenten soll der Experimentierende stets die grösste Vorsicht gebrauchen und sich namentlich vor dem Genuss von Chemikalien, sowie vor der Einatmung entstehender Gase hüten und die Augen und das Gesicht vor Bespritzen mit scharfen Stoffen schützen.

Anmerkung 3. Von den zum Experimentieren erforderlichen Gegenständen sind die Chemikalien am besten aus einer Apotheke oder guten Chemikalienhandlung und die Apparate aus einer Handlung chemischer und physikalischer Apparate zu beziehen.

Anmerkung 4. Die in diesem Lehrbuch aufgeführten Experimente und Beispiele sind fortlaufend numeriert, um an geeigneter Stelle kurz darauf verweisen zu können.

Frage 2. Was versteht man im allgemeinen unter einer chemischen Veränderung eines Körpers?

Die gemachte Aussage ist durch ein Experiment zu erläutern!

Antwort. Unter einer chemischen Veränderung eines Körpers versteht man im allgemeinen eine solche vollständige innere stoffliche Umwandlung desselben, infolge welcher er seine sämtlichen früheren Eigenschaften, wie Farbe, Gestalt, Geruch, Geschmack etc., mehr oder weniger verändert.

Diese Aussage kann man unter anderem durch folgendes Experiment erläutern (siehe Erkl. 2):

Experiment 1. Man stelle sich zunächst eine Mischung von 5 Teilen Wasser und 1 Teil käuflicher Schwefelsäure (siehe Erkl. 3) unter der Vorsicht dar, dass man, wie Fig. 1 zeigt, zuerst das Wasser in ein Gefäss giesst und dann tropfenweise an einem Glasstabe die Schwefelsäure in das Wasser einfliessen lässt (siehe Erkl. 5). In diese Mischung lege man nun ein Stück Eisen, etwa die Hälfte von einem 10 cm langen dünnen Eisenstab (siehe Erkl. 4). Man wird alsdann die Wahrnehmung machen, dass unter Entwicklung von Gasblasen das metallische Eisen bald vollständig als solches verschwindet, bezw. zu einer grünlichen Flüssigkeit aufgelöst wird, was durch Erwärmen, siehe Fig. 2, beschleunigt werden kann. Die aus den verwendeten Körpern, Eisen, Schwefelsäure und Wasser, erhaltene Lösung stellt eine grünliche Flüssigkeit dar.

Dampft man den grössten Teil dieser Flüssigkeit in einer Porzellanschale über Feuer ein, siehe Fig. 3, und überlässt den Rest einige Tage der freiwilligen Verdampfung an der Luft, so erhält man, siehe Fig. 4, ein schön kristallisiertes grünliches Salz, den Eisenvitriol (siehe Erkl. 6).

Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen neuen Körpers sind ganz andere als diejenigen des ursprünglichen Eisenstäbchens, man sagt: jenes Stück Eisen ist chemisch verändert worden.

Aehnlichen chemischen Veränderungen begegnen wir unter anderem auch beim Rosten des Eisens etc. (siehe auch die Experimente 4 und 6).

Erkl. 2. Das Wort „Experiment“, von dem lateinischen „experimentum“, heisst der Versuch, die Probe.

Figur 1.



Erkl. 3. Die „Schwefelsäure“ oder das sog. Vitriolöl ist in den Apotheken oder Materialwarenhandlungen käuflich zu erhalten. Sie ist giftig! †! Ihrer scharfätzenden Eigenschaften halber bewahre man sie vorsichtig unter Verschluss auf und sei man stets darauf bedacht, dass nichts davon in die Augen gelangt. — Auf die Kleider gebracht, erzeugt sie zunächst meist rote Flecken, die übrigens, mit gewöhnlicher Sodalösung oder Salmiakgeist betupft, sofort wieder verschwinden, nach längerem Belassen aber Löcher geben. (Ausführliches über die „Schwefelsäure“ folgt in einem späteren Abschnitt dieses Buches.)

Figur 2.



Erkl. 4. Die andere Hälfte des bei dem Experiment 1 benutzten Eisenstabs wird zu Experiment 2 (einem physikalischen Versuch) reserviert.

Figur 3.

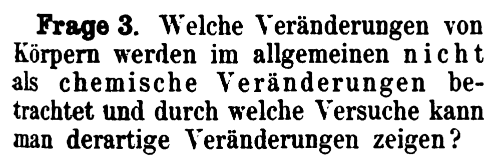


Erkl. 5. Bei dem Zusammenmischen von Schwefelsäure und Wasser muss immer die Schwefelsäure tropfenweise oder in dünnem Strahl allmählich in das bereitstehende Wasser gegossen werden, da sonst eine allzustarke Erhitzung und Explosion (Auseinanderspritzen) eintreten kann, wobei die scharfe Flüssigkeit Gesicht und Kleider verbrennen kann.

Erkl. 6. Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) ist nicht giftig. Ausführliches über Eisenvitriol findet man an geeigneter Stelle in einem späteren Abschnitte.

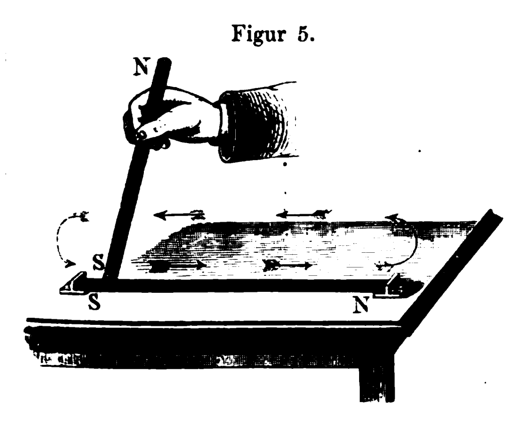
Figur 4.





Frage 3. Welche Veränderungen von Körpern werden im allgemeinen n i c h t als chemische Veränderungen betrachtet und durch welche Versuche kann man derartige Veränderungen zeigen?

Figur 5.



Erkl. 7. Ueber die in nebenstehender Antwort erklärten p h y s i k a l i s c h e n Veränderungen findet man ausführliches in den Lehrbüchern der Kleyerschen Encyklopädie, welche über Physik bezw. Mechanik handeln.

Erkl. 8. Die Erregung von Magnetismus in dem Eisen erfolgt nach dem Gesetze der m a g n e t i s c h e n I n d u k t i o n, wonach jeder Mag-

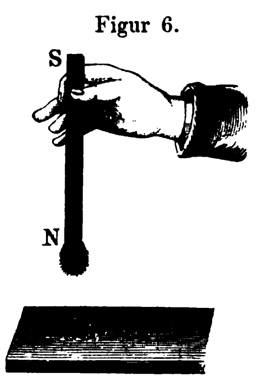
Antwort. Im allgemeinen betrachtet man rein ä u s s e r l i c h e F o r m v e r ä n d e r u n g e n oder Veränderungen e i n z e l n e r Eigenschaften der Körper, die keine stoffliche Veränderungen hervorrufen, n i c h t als chemische Veränderungen, und nennt sie p h y s i k a l i s c h e Veränderungen (siehe Erkl. 7).

Derartige Veränderungen der Körper kann man durch folgende Experimente zeigen:

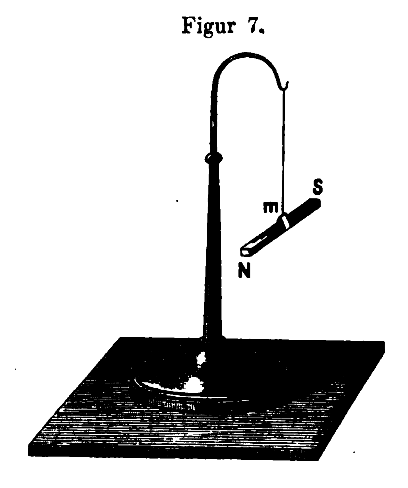
Experiment 2. Nimmt man z. B. ein Stück Eisen, etwa den aus dem Experiment 1 reservierten Teil (siehe Erkl. 4), und bestreicht dasselbe mit einem Magnet in der in Fig. 5 angedeuteten Richtung mit mässiger Geschwindigkeit und unter stetem und gleichmässigem Druck, so wird der Eisenstabteil, ohne jegliche stoffliche Veränderung erkennen zu lassen, m a g n e t i s c h und zieht z. B. Eisenfeile, siehe Fig. 6, und kleinere Eisenteile an, und zeigt frei aufgehängt, siehe Fig. 7, wie die Nadel eines Kompass, die Süd- und Nordrichtung an, welche Eigenschaft der Eisenstabteil vorher nicht besessen hatte (siehe Erkl. 8). Der Eisenstabteil wurde hierbei nicht wie in dem

netismus in seiner Nähe den entgegengesetzten Magnetismus hervorruft. Ausführliches findet man hierüber in Kleyers Lehrbuch des Magnetismus.

Figur 6.



Figur 7.



Erkl. 9. Ebonit ist aus Kautschuk und Schwefel dargestellt. Seine Färbung rührt von der Einmengung von Mineralfarbstoffen bei der Bereitung her.

Versuche in Frage 2 chemisch oder stofflich, sondern wie man zu sagen pflegt, physikalisch verändert.

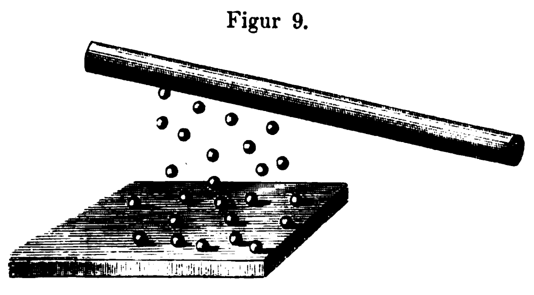
Experiment 3. Nimmt man ferner einen Stab von Hartgummi (Ebonit, siehe Erkl. 9) und reibt denselben, siehe Fig. 8, mit einem Stück Seide, Wolle, Flanell, Katzenfell etc., so wird er elektrisch, d. h. er zieht, siehe Fig. 9, kleinere Körperteilchen, wie Papier-, Holz-, Stroh- etc. Teilchen, an. Es wurde die Ebonitstange nur physikalisch verändert, indem auch hier keine stoffliche oder chemische Veränderung wahrzunehmen ist.

Experiment 4. Schmilzt man ferner Schwefel oder Siegellack, so verändern diese Körper nur ihre Form, d. h. sie verändern sich nur physikalisch. Löst man aber z. B. Eisen, wie im Experiment 1 gezeigt ist, auf, oder verbrennt man den Ebonitstab, den Schwefel oder den Siegellack, so nimmt man schon durch den Geruch und das Auge eine vollkommene sogen. chemische Veränderung wahr.

Figur 8.



Figur 9.



Frage 4. Was versteht man unter einem chemischen Prozess im allgemeinen?

Erkl. 10. Das Wort „Prozess“ stammt von dem latein. Wort „processus“, d. h. Fortschreiten oder Fortgang einer Sache.

Antwort. Unter einem chemischen Prozess versteht man im allgemeinen den Vorgang, nach welchem ein Körper eine chemische Veränderung erfahren hat (siehe die Antw. der Fragen 1, 2 u. 13 und die Erkl. 10 u. 25).

Frage 5. Wieviele und welche Arten chemischer Prozesse unterscheidet man im allgemeinen und welche Namen führen dieselben?

Erkl. 11. „Analyse“ aus dem griechischen „ἀναλύειν“ auflösen.

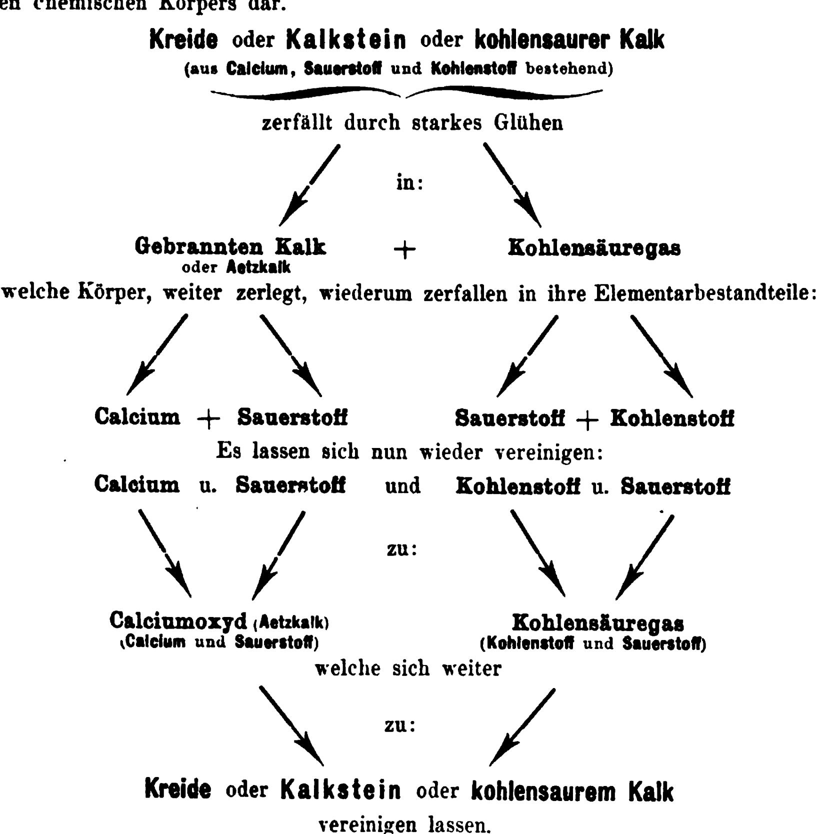
Erkl. 12. „Synthese“ aus dem griechischen „συντίθημι“ ich setze zusammen.

Antwort. Man unterscheidet im allgemeinen zweierlei Arten chemischer Prozesse und zwar:

1). die chemische Zerlegung (Analyse, siehe Erkl. 11) der Körper in zwei oder mehrere einfachere Körper,

2). die chemische Zusammensetzung (Synthese, siehe Erkl. 12) der Körper aus zwei oder mehreren Körpern (siehe auch die Erkl. 13 und 25).

Erkl. 13. In folgender schematischer Darstellung kann man den Verlauf eines chemischen Prozesses in den verschiedenen Graden verfolgen. Der erste Teil stellt die chemische Zerlegung oder Analyse und der zweite Teil die chemische Zusammensetzung oder Synthese eines bekannten chemischen Körpers dar.



Erkl. 14. Ueber die chemischen Prozesse und die in denselben vorkommenden einzelnen Körper wird in den späteren Abschnitten dieses Buches ausführliches gesagt. Durch das vorstehende Schema soll nur der Gang mehrerer chemischer Prozesse in den verschiedenen Abschnitten schematisch vorgeführt werden.

C. Ueber die chemische Analysis oder die chemische Zerlegung der Körper im allgemeinen.

Frage 6. Was versteht man unter der chemischen Analyse oder chemischen Zerlegung eines Körpers im allgemeinen?

Antwort. Unter chemischer Analyse oder chemischer Zerlegung eines Körpers versteht man im allgemeinen die Zerlegung desselben in seine Bestandteile (siehe die Erkl. 15 und 24).

Erkl. 15. Welcher Art die Bestandteile sein können, ergibt sich unter anderem aus Antwort der Frage 8.

Frage 7. Was versteht man unter den „Bestandteilen“ eines Körpers?

Antwort. Unter den Bestandteilen eines Körpers versteht man im allgemeinen die verschiedenen Stoffe, in welche der Körper durch die Hilfsmittel der Chemie zerlegt werden kann.

Frage 8. Besteht jeder Körper aus verschiedenen Stoffen und durch welche Experimente kann man die gemachte Aussage beweisen?

Antwort. Nicht jeder Körper besteht aus verschiedenen Stoffen. Wie die Erfahrung nämlich zeigt, gibt es eine ganze Reihe von Körpern, welche z. B. nur aus einem einzigen Stoff bestehen.

Unterwirft man einen Körper den verschiedenartigsten chemischen Operationen (siehe Erkl. 16), d. h. versucht man, ihn in Bestandteile zu zerlegen, so tritt im allgemeinen immer einer der folgenden beiden Fälle ein:

1). der Körper widersteht allen Mitteln und lässt sich in Bestandteile nicht zerlegen,

oder:

2). der Körper lässt sich in Bestandteile zerlegen und zerfällt in andere Körper oder Stoffe.

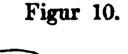
Die gemachte Aussage kann man unter anderem durch folgende Experimente beweisen:

Erkl. 16. Operation aus dem latein. opĕrātĭo die Arbeit, Verrichtung, das Verfahren.

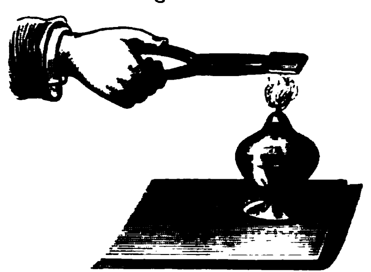
Erkl. 17. Dass in diesem Falle kein Gewichtsverlust eingetreten ist, soll vorläufig nur als Beweis zum Gegensatz der Wahrnehmung bei dem Experiment 6 gelten.

Erkl. 18. Da das Gold aus Bestandteilen nicht zusammengesetzt ist, so erscheint es auch erklärlich, dass alle Versuche der „Alchemisten“ Gold aus andern Körpern oder andern Stoffen (Bestandteilen) darzustellen, unmöglich gelingen konnten.

Erkl. 19. Ueber kristallisierten durchsichtigen Gips wird in einem späteren Abschnitt dieses Buches ausführliches gesagt.



Figur 10.



Experiment 5. Erhitzt man ein Stückchen Gold, so schmilzt dasselbe und wird, selbst im Falle die Hitze bis zur Verdampfung des Goldes gesteigert würde, seine Eigenschaften und sein Gewicht (siehe Erkl. 17) nicht ändern.

Die gesammelten Golddampfniederschläge lassen sich als unverändertes Gold wieder erkennen und stellen nach dem Zusammenschmelzen die ursprüngliche Goldmasse wieder dar (siehe Erkl. 18).

Experiment 6. Erhitzt man dagegen, siehe Fig. 10, ein Stück kristallisierten durchsichtigen Gips (siehe Erkl. 19) von bestimmtem Gewicht, so wird dasselbe bald undurchsichtig und weiss und verliert an Gewicht.

Der kristallisierte durchsichtige Gips wurde in seine nächsten Bestandteile Wasser und wasserfreien Gips zerlegt (siehe die Erkl. 20 und 21).

Erkl. 20. Das Wasser verdampft beim Erhitzen des Gipses und kann wahrgenommen werden, wenn die Erhitzung in einem längeren Glasrohr vorgenommen wird, als Beschlag von Wassertröpfchen an den kühleren Röhrenteilen.

Erkl. 21. Wasserfreier Gips und Wasser lassen sich in Bestandteile noch weiter zerlegen, worüber ausführliches in einem späteren Abschnitt dieses Buches gesagt wird.

Frage 9. In welche 2 Hauptgruppen teilt man die Körper ein, je nachdem sie aus einfachen oder verschiedenen Stoffen (Körpern) bestehen und welche besondere Namen führen dieselben?

Antwort. Je nachdem die Körper aus einfachen oder aus verschiedenen Stoffen bestehen (siehe Antw. der Frage 8), teilt man sie ein:

1). in einfache oder unzerlegbare und

2). in zusammengesetzte oder zerlegbare Körper.

Die ersteren werden Ur- oder Grundstoffe, chemische Elemente (siehe Erkl. 22), die zweiten zusammengesetzte Körper oder chemische Verbindungen (siehe Antwort der Frage 13) genannt.

Erkl. 22. Das Wort „Element“ kommt von dem latein. Wort „elementum“, d. h. Ur- oder Grundstoff. Die Griechen verstanden in ihrer Naturphilosophie unter einem Element einen Urstoff, aus dem alles hervorgeht.

D. Ueber die chemischen Grundstoffe oder Elemente im allgemeinen.

Frage 10. Wieviele chemische Elemente oder Grundstoffe kennt man bis jetzt und wie heissen dieselben?

Antwort. Man kennt bis jetzt ungefähr 70 chemische Elemente oder Grundstoffe, deren Namen in nachstehender Tabelle aufgeführt sind:

Die chemischen Elemente.

(Anmerkung: Die Namen der wichtigeren Elemente sind fett gedruckt.)

1). **Aluminium.**
2). **Antimon** (latein. **Stibium**).
3). **Arsen.**
4). **Barium.**
5). Beryllium.
6). **Blei** (latein. Plumbum).
7). **Bor.**
8). **Brom.**
9). Cadmium.
10). Caesium.
11). **Calcium.**
12). Cerium.
13). **Chlor.**
14). **Chrom.**
15). Davyum.
16). Didym.
17). **Eisen** (latein, **Ferrum**).
18). Erbium.
19). **Fluor.**
20). Gallium.
21). **Gold** (latein. **Aurum**).
22). Indium.
23). **Jod.**
24). Iridium.
25). **Kalium.**
26). **Kobalt** (latein. **Cobaltum**).
27). **Kohlenstoff** (latein. **Carbonium**).
28). **Kupfer** (latein. **Cuprum**).
29). Lanthan.
30). Lavoësium.
31). Lithium.
32). **Magnesium.**
33). **Mangan.**
34). Molybdän.
35). **Natrium.**
36). Neptunium.
37). **Nickel.**
38). Niobium.
39). Norwegium.
40). Osmium.
41). Palladium.
42). **Phosphor.**
43). **Platin.**
44). **Quecksilber** (lat. **Hydrargyrum**).
45). Rhodium.
46). Rubidium.
47). Ruthenium.
48). **Sauerstoff** (latein. **Oxygenium**).
49) Scandium.
50). **Schwefel.**
51). Selen.
52). **Silber** (latein. **Argentum**).
53). **Silicium.**
54). **Stickstoff** (latein. **Nitrogenium**).
55). **Strontium.**
56). Tantal.
57). Tellur.
58). Thallium.
59). Therbium.
60). Thorium.
61). Titan.
62). Uralium.
63). **Uran.**
64). Vanadium.
65). **Wasserstoff** (lat. **Hydrogenium**).
66). **Wismut** (latein. **Bismutum**).
67). Wolfram.
68). Yttrium.
69). **Zink.**
70) **Zinn** (latein. **Stannum**).
71). Zirkonium.

Frage 11. In welchem Zustand kommen die chemischen Elemente in der Natur im allgemeinen vor?

Erkl. 23. Kohlenstoff kommt im reinsten Zustand als Diamant vor.

Erkl. 24. Zinnober besteht aus den Elementen Quecksilber und Schwefel; Bleierz (Bleiglanz) aus Blei und Schwefel; Kochsalz aus Natrium und Chlor; Gips aus Calcium, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff; Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff; Petroleum aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Ausführliches wird in den späteren Abschnitten dieses Buches gesagt.

Antwort. Die chemischen Elemente kommen in der Natur zum Teil in reinem Zustande als einfache Körper, und zum Teil untereinander verbunden als zusammengesetzte Körper vor.

1). Einfache Körper sind unter anderem folgende: Gold, Silber, Kupfer, Schwefel, Kohlenstoff (siehe Erkl. 23), Sauerstoff, Stickstoff etc.

2). Zusammengesetzte Körper sind unter anderem folgende: Zinnober, Bleiglanz, Kochsalz, Gips, Wasser, Petroleum etc. (siehe Erkl. 24).

Frage 12. Welche allgemeine Eigenschaften haben die chemischen Elemente?

Erkl. 25. Unter „Affinität“, vom latein. affinitas = Verwandtschaft, versteht man die Kraft, welche die Ursache ist, dass chemische Verbindungen sich aus Elementen bilden, und dass die chemischen Elemente in der Verbindung zusammengehalten werden. Bei der chemischen Synthese (siehe Frage 5) bildet sie das Mittel des Zustandekommens der Verbindung und bei der chemischen Analyse ist sie diejenige Kraft, welche zur Erreichung einer Trennung zu überwinden ist (siehe Frage 5 und 6).

Erkl. 26. Unter „Aggregatzustand“ eines Körpers, von dem neulatein. aggregāt Vereinigung von Teilen zu einem Ganzen, versteht man den Zustand oder die Form, in der ein Körper vorkommt. Man unterscheidet im allgemeinen drei Formen von Aggregatzuständen, und zwar die feste, die flüssige und die gas- oder luftförmige Form.

Antwort. Die chemischen Elemente haben folgende allgemeine Eigenschaften:

1). Sie bestehen, wie bereits gesagt, nur aus einem einzigen Stoff und lassen sich infolgedessen nicht mehr weiter chemisch zerlegen.

2). Sie zeigen alle das Bestreben, sich miteinander zu zusammengesetzten chemischen Körpern, den chemischen Verbindungen, zu vereinigen. Letztere allen Elementen in verschiedenem Grade innewohnende Eigenschaft nennt man chemische Affinität (siehe Erkl. 25).

3). Sie sind bei gewöhnlicher Lufttemperatur entweder fest, flüssig, luft- oder gasförmig (siehe Erkl. 26).

E. Ueber die chemischen Verbindungen der Grundstoffe oder chemischen Elemente im allgemeinen (chemische Synthese).

Frage 13. Was versteht man unter einer chemischen Verbindung im Gegensatze zu einer sogenannten mechanischen Mischung oder einem Gemenge und durch welches Experiment kann man diese Unterschiede zeigen?

Erkl. 27. Mit dem Ausdruck „chemische Verbindung“ wird häufig auch der Vorgang einer chemischen Vereinigung von Körpern, der chemische Prozess bezeichnet. Hier ist unter chemischer Verbindung das durch eine chemische

Antwort. Unter einer chemischen Verbindung (siehe Erkl. 27) versteht man einen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen aus zwei oder mehr Bestandteilen (siehe Erkl. 28) zusammengesetzten homogenen Körper (siehe Erkl. 29), in welchem die einzelnen Bestandteile nicht zu unterscheiden sind, wäh-

Vereinigung „Entstandene“, ein chemischer Körper zu verstehen.

Figur 11.

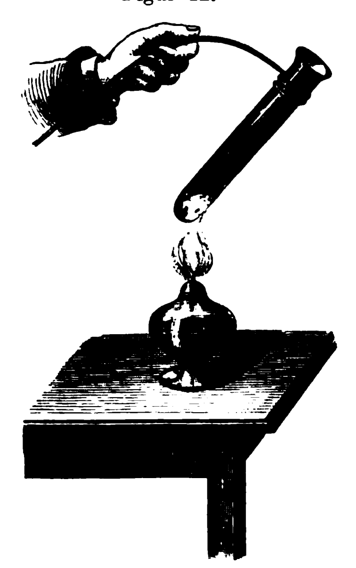


Erkl. 28. Ausführliches über die Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen wird in dem folgenden Abschnitt gesagt.

Erkl. 29. Das Wort „homogen“ kommt von dem griech. Wort „ὁμογενής“ (homogēn) und heisst: gleichartig (es sind einzelne Bestandteile nicht zu erkennen).

Erkl. 30. Das Wort „heterogen“ kommt von dem griech. Wort „ἑτερογενής“ (heterogēn) und heisst: ungleichartig (erkennbar verschiedene Bestandteile zeigend).

Figur 12.



Erkl. 31. Ausführliches über Schwefel, Eisen und Schwefeleisen etc. wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 32. Einen dem bei nebenstehendem Experiment 8 stattfindenden ähnlichen Vorgang

rend eine mechanische Mischung nur ein heterogenes (siehe Erkl. 30) Gemenge darstellt, in welchem die einzelnen Bestandteile, wenn auch nicht immer mit blossem Auge, so dann doch bei genügender Vergrösserung wahrzunehmen sind.

Die Unterschiede zwischen einem Gemenge und einer chemischen Verbindung lassen sich durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 7. Mischt man 4 Gewichtsteile Schwefelpulver und 7 Gewichtsteile Eisenfeile in einem Mörser zusammen, siehe Fig. 11, so stellt das erhaltene Gemenge dann ein graues Pulver von Schwefel und Eisenfeile dar, in welchem selbst nach längerem Zerreiben zum feinsten Pulver, mit einer Lupe (Vergrösserungsglas) Eisen- und Schwefelteile noch deutlich von einander unterschieden werden kann.

Experiment 8. Bringt man das nach Experiment 7 hergestellte Gemenge in einen Reagenscylinder und erhitzt dasselbe hierauf, wie in Fig. 12 gezeigt ist, über einer Spiritus- oder Gasflamme derart, dass die Spitze der Flamme eine Stelle des Gefässes stärker erwärmt, so beginnt an dieser Stelle plötzlich ein Erglühen, das sich rasch durch die ganze Masse verbreitet. Es findet ein chemischer Prozess statt (siehe Frage 4), durch welchen sich Schwefel und Eisen vollständig miteinander zu Schwefeleisen (siehe Erkl. 31) verbinden. Der neue chemische Körper (Schwefeleisen) stellt eine spröde schwarzgraue Masse dar, die härter als Schwefel ist und weniger Festigkeit als Eisen besitzt. In dem erhaltenen Schwefeleisen lassen sich mit der Lupe weder Eisenteile noch Schwefel wahrnehmen, die beiden Bestandteile haben eine Veränderung erlitten und sind zu einer chemischen Verbindung zusammengetreten (siehe auch Erkl. 32).

nimmt man wahr, wenn man einem trockenen Gemenge von Jod und Eisenfeile einige Tropfen Wasser hinzufügt. Es findet dann plötzlich eine grosse Wärmeentwicklung statt und das Ganze gerät ins Sieden.

Frage 14. Von welcher Erscheinung wird die chemische Verbindung von Körpern, der chemische Prozess, immer begleitet?

Erkl. 33. Die Wärmeentbindung bei einem chemischen Prozess tritt in der Regel mehr oder weniger hervor, ist aber, besonders für den noch weniger Geübten, obschon dieselbe immer stattfindet, nicht bei jedem chemischen Prozess leicht wahrzunehmen. (Siehe dasjenige Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von W. Steffen, welches über die „Allgemeine oder theoretische Chemie" handelt.)

Antwort. Die chemische Verbindung von Körpern, d. i. der chemische Prozess, wird immer (siehe Erkl. 33) von Wärmeentwicklung begleitet (siehe Experiment 8 und Erkl. 32).

Frage 15. Welche Unterschiede macht man unter den chemischen Verbindungen in bezug auf Anzahl der elementaren Bestandteile und wie werden sie darnach genannt?

Erkl. 34. Mit „elementaren Bestandteilen" bezeichnet man immer nicht weiter zerlegbare Bestandteile (Elemente).

Erkl. 35. Die Worte binäre, ternäre, quaternäre kommen von dem latein. bini je zwei, terni je drei, quaterni je vier (Elemente). Fünf und mehr Elementarbestandteile sind seltener.

Erkl. 36. Wasser besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff und ist eine binäre, Eisenvitriol besteht aus Eisen, Schwefel und Sauerstoff und ist eine ternäre, saures schwefelsaures Kali besteht aus Kalium, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff und ist eine quaternäre Verbindung. Ueber diese Körper selbst wird in einem späteren Abschnitt ausführliches gesagt.

Antwort. Man unterscheidet unter den chemischen Verbindungen in bezug auf Anzahl der elementaren Bestandteile (siehe Erkl. 34) solche, die aus 2, 3, 4 oder mehr Elementen zusammengesetzt sind. Je nachdem dann die chemischen Verbindungen aus 2, 3, 4 und mehr Elementen bestehen, nennt man sie binäre, ternäre, quaternäre etc. Verbindungen (siehe die Erkl. 35 und 36).

F. Ueber die Verbindungs- oder Aequivalentgewichte im allgemeinen.

Frage 16. Verbinden sich die chemischen Elemente in beliebigen Mengen untereinander und durch welches Beispiel kann man die gemachte Aussage bestätigen?

Antwort. Wie durch die mannigfachsten Experimente dargethan ist, verbinden sich die chemischen Elemente nicht in beliebigen, sondern immer in bestimmten und feststehenden Gewichts- oder Mengenteilen miteinander.

Diese Aussage lässt sich durch folgendes Beispiel bestätigen:

Beispiel 1. Will man z. B. Jodeisen (siehe Erkl. 37) darstellen, d. i. einen Körper, welcher durch chemische Verbindung von Eisen mit Jod entsteht, so muss man hierzu ganz bestimmte Mengen von Eisen und Jod verwenden, und zwar muss man nach den gemachten Erfahrungen zur Herstellung von 310 irgend welcher Gewichtsteile Jodeisen, 56 derselben Gewichtsteile Eisen und 254 derselben Gewichtsteile Jod verwenden.

Würde man hingegen statt dieser ganz bestimmten Mengen Eisen und Jod z. B. 70 jener Gewichtsteile Eisen und 254 jener Gewichtsteile Jod zur Herstellung von 310 Gewichtsteilen Jodeisen benützen, so würden sich doch nur 56 Gewichtsteile Eisen mit 254 Gewichtsteilen Jod zu 310 Gewichtsteilen Jodeisen verbinden und die übrigen 14 Gewichtsteile Eisen unverändert und unverbunden zurückbleiben, indem sich mit 254 Gewichtsteilen Jod nur die bestimmte Menge von 56 Gewichtsteilen Eisen zu verbinden vermögen (siehe Erkl. 38).

Erkl. 37. Die experimentelle Ausführung des nebenstehenden Beispiels findet man in einem späteren Abschnitt in ausführlicherer Weise besprochen.

Erkl. 38. Ob man bei dem nebenstehend erwähnten Beispiel 1 statt der 56 Gewichtsteile Eisen und 254 Gewichtsteile Jod ein Vielfaches dieser Masszahlen oder einen Bruchteil derselben wählt, das bleibt sich gleich.

Frage 17. Durch welches Grundgesetz wird in der Chemie ausgedrückt, dass die chemischen Elemente sich nur in ganz bestimmten Mengen miteinander verbinden, auf welchen Begriff führt uns dieses Gesetz und wie nennt man die Zahlen, welche diese Verbindungsmengen angeben im allgemeinen?

Antwort. Dass die chemischen Elemente sich nur in ganz bestimmten Mengen miteinander verbinden, wird in der Chemie durch folgendes Grundgesetz ausgedrückt:

Jede chemische Verbindung zweier oder mehrerer Elementarstoffe, jede chemische Verbindung überhaupt, findet immer nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen der in die Verbindung eintretenden Elementarstoffe (chemischen Elemente) statt.

Dieses Gesetz führte zu dem Begriff der Aequivalent- oder Verbindungsgewichte (siehe Erkl. 39), und die Zahlen, welche die Mengen angeben, in welchen sich die chemischen Elemente miteinander verbinden, nennt man im allgemeinen Aequivalent- oder Verbindungsgewichtszahlen.

Erkl. 39. Das Wort „Äquivalent" ist aus den latein. Wörtern aequus gleich und valere wert sein zusammengesetzt und bedeutet eine gleichwertige Sache.

Frage 18. Auf welches Element hat man die Verbindungs- oder Aequivalentgewichtszahlen bezogen und zu welchem allgemeinen Gesetz kam man hierbei?

Erkl 40. Der berühmte Chemiker *Berzelius* hatte die Aequivalentgewichtszahlen auf den Sauerstoff bezogen und die Zahlen bestimmt, welche angeben, wieviel Gewichtsmengen eines jeden Elements sich mit 100 Gewichtsteilen Sauerstoff verbinden; man ist aber später hiervon ganz abgekommen und hat dieselben, wie neben gesagt, berechnet. Jetzt hat man, wie aus folgendem Abschnitt ersichtlich ist, allgemein die sogenannten Atomgewichte an Stelle der Aequivalentgewichte gesetzt.

Erkl. 41. Die den einzelnen Elementen zukommenden Aequivalentgewichtszahlen, wie sie in nebenstehender Antwort definiert sind, findet man in der in Abschnitt K befindlichen Tafel enthalten.

Antwort. Man hat die Verbindungs- oder Aequivalentgewichtszahlen auf das leichteste Element, den Wasserstoff bezogen und darnach die Zahlen bestimmt, welche die Gewichtsmengen angeben, unter welchen sich jedes Element mit einem Gewichtsteil Wasserstoff verbindet (siehe die Erkl. 40 und 41). Man kam hierbei zu dem allgemeinen Gesetz, dass alle Elemente nach den gleichen Gewichtsmengen wie mit Wasserstoff, sich auch wiederum unter sich verbinden und dass in denjenigen Fällen, wo die Elemente in mehr als einem Verhältnis zu verschiedenen chemischen Körpern sich zu verbinden vermögen, die Gewichtsmengen dann immer ganzzahlige Vielfache ihrer ursprünglich bestimmten Aequivalentgewichte sind.

G. Ueber die Atome, Molekule und die Atom- und Molekulargewichte im allgemeinen.

Frage 19. Was versteht man in der Chemie unter einem Atom und welche allgemeine Eigenschaften legt man demselben bei?

Erkl. 42. Das Wort Atom, lat. atomus, kommt von dem griech. Wort τέμνω = schneiden und a-privatum = also nicht weiter zerschneidbar, und bezeichnet das kleinste Teilchen eines Elements.

Erkl. 43. Nach den heutigen Anschauungen der Wissenschaft bestehen alle chemischen Elemente, alle chem. Verbindungen, alle Körper und die ganze Weltmaterie überhaupt, aus absolut unteilbaren kleinsten Teilchen, den sogenannten Atomen.

Erkl. 44 Ein einzelnes Atom ist als solches weder wahrnehmbar noch mess- oder wägbar. Sein Vorhandensein ist also nur in grösserer Anzahl wahrzunehmen und durch Gewicht oder Mass feststellbar.

Erkl. 45. Die den Atomen eigene Kraft, sich gegenseitig anzuziehen ist das Wesen der chemischen Affinität (siehe Erkl. 25) und die

Antwort. Unter einem Atom (siehe die Erkl. 42 u. 43) versteht man in der Chemie das denkbar kleinste Teilchen eines Elements.

Demselben legt man folgende allgemeine Eigenschaften bei:

1). Jedes Atom ist vollständig (absolut) und zwar sowohl mechanisch als chemisch unteilbar.

2). Jedem Atom wohnt die Kraft inne, andere anzuziehen und festzuhalten (siehe Erkl. 45).

3). Alle Atome haben gleiche Grösse (siehe die Erkl. 46 und 47).

Ursache, dass chemische Verbindungen zustande kommen und Körper der verschiedenen Aggregatzustände (siehe Erkl. 26) überhaupt existieren.

Erkl. 46. Die gleiche Grösse der Atome muss schon desswegen angenommen werden, weil man die äusserste Grenze einer Zerteilung, das „denkbar Kleinste“ sich nur gleich gross, also bei keinem Körper verschieden denken kann.

Erkl. 47. Ausführliches über die der Chemie zu Grunde liegenden Hypothesen findet man in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von W. Steffen, welches über die allgemeine oder theoretische Chemie etc. handelt.

Frage 20. Was versteht man in der Chemie unter einem Molekul im allgemeinen?

Antwort. Unter einem Molekul (siehe Erkl. 48) versteht man in der Chemie im allgemeinen das denkbar kleinste Teilchen, die denkbar geringste Menge einer chemischen Verbindung, und die kleinste aus Atomen zusammengesetzte Menge eines Elements welche an chemischen Verbindungen teil nimmt und die kleinste Atomgruppe, welche in freiem Zustande existieren kann.

Erkl. 48. Das Wort „Molekul“ kommt vom latein. „moles“ Klumpen, Masse („molecula“ kleine Masse).

Frage 21. Wie hat man sich ein Molekul eines Elements und das einer chemischen Verbindung in bezug auf die Atome zu denken?

Antwort. Ein Molekul eines chemischen Elements hat man sich als eine Vereinigung von mindestens 2 Atomen desselben, und ein Molekul einer chemischen Verbindung hat man sich als eine Vereinigung von mindestens je eines Atoms aller in der Verbindung enthaltenen Elemente zu einem Molekul, zu denken (siehe auch die Antwort auf die Frage 20).

Erkl. 49. Besteht also eine chemische Verbindung aus 2, 3 ... Elementen, so enthält ein Molekul derselben wenigstens 2, 3 ... Atome (von jedem in der Verbindung vertretenen Element wenigstens 1 Atom (siehe auch Erkl. 42).

Frage 22. Was versteht man unter dem Atomgewicht eines Elements im allgemeinen und welche Beziehungen hat dasselbe zu dem Aequivalentgewicht?

Antwort. Unter dem Atomgewicht eines Elements versteht man im allgemeinen diejenige Zahl, welche das Verhältnis ausdrückt, in welchem sich die Atome der Elemente verbinden und wievielmal ein Atom eines Elements schwerer ist, als ein Atom Wasserstoff (siehe Erkl. 50).

Erkl. 50. Die Atomgewichtsbestimmungen hat man wie die Aequivalentgewichtsbestimmungen ebenfalls auf das Gewicht des leichtesten Elements, Wasserstoff, bezogen und für dieses die Zahl 1 gesetzt.

Erkl. 51. Die Verbindungsgewichte drücken also gleichzeitig die Atomgewichtsmengen aus, da nach dem Verbindungsgesetz (siehe Antwort auf die **Frage** 18) die Grundstoffe sich mit einander nach ihren Verbindungsgewichten oder nach Vielfachen derselben vereinigen.

Erkl. 52. Die in nebenstehender Antwort kurz definierten Atomgewichte der einzelnen Elemente sind in der in Abschnitt K befindlichen Tafel angegeben.

Man hat nun gefunden, dass das Atomgewicht eines jeden Elements entweder dem Aequivalentgewicht gleich, oder ein Vielfaches desselben ist (siehe Erkl. 51), aus welchem Grunde in der Folge die Verbindungsgewichte als Atomgewichte bezeichnet werden (siehe die Erkl. 40 und 52).

Frage 23. Was versteht man unter dem Molekulargewicht im allgemeinen?

Erkl. 53. Da die Atome sich immer nur nach den ihnen zukommenden Atomgewichtsmengen-Verhältnissen verbinden, so muss das Gewicht (Molekulargewicht) des entstandenen Molekuls der Summe der Atomgewichte gleich sein.

Erkl. 54. Die in nebenstehender Antwort erwähnten Molekulargewichtsangaben der einzelnen Elemente sind in der in Abschnitt K befindlichen Tafel angegeben.

Antwort. Unter dem Molekulargewicht versteht man im allgemeinen die Zahl, welche die Summe (siehe Erkl. 53) der Atomgewichte der in einem Molekul enthaltenen Atome ausdrückt, oder was dasselbe sagt, die Zahl welche angibt, wieviel mal das Molekul eines Elements oder einer chem. Verbindung schwerer ist als ein Atom Wasserstoff (siehe Erkl. 54).

H. Ueber die chemische Wertigkeit oder die chemische Valenz der Elemente im allgemeinen.

Frage 24. Was versteht man unter der Wertigkeit oder Valenz eines Elements im allgemeinen?

Erkl. 55. Das Wort „Valenz“ kommt von dem lateinischen Wort „valere“ gelten, vermögen, wert sein, und heisst Wertigkeit (siehe auch Erkl. 39).

Erkl. 56. In nebenstehender Antwort ist der Begriff der Wertigkeit oder Valenz eines Elements nur kurz und ganz allgemein gedeutet und soll diese hier gegebene Definition nur zum einstweiligen Verständnis der chemischen Schreibweise dienen. Ausführliches über die Wertigkeit oder Valenz findet man in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von W. Steffen, welches über die allgemeine oder theoretische Chemie handelt

Antwort. Unter der Wertigkeit oder Valenz (siehe Erkl. 55) eines chemischen Elements versteht man im allgemeinen die atombindende Kraft, d. i. die den einzelnen Elementaratomen jenes Elements innewohnende grössere oder geringere Fähigkeit (Affinität) (siehe die Erkl. 25 und 45), ein Atom oder zwei, drei oder mehrere Atome eines andern Elements anzuziehen, festzuhalten oder sich mit denselben zu einem Molekul zu verbinden (siehe Erkl. 56 und Antwort auf die Frage 25).

Frage 25. Wie werden die Elemente in bezug auf ihre Wertigkeit oder Valenz eingeteilt, und an welchen Beispielen kann man diese Einteilung erläutern?

Antwort. Je nachdem ein Atom eines Elements 1, 2, 3, 4 oder mehrere Atome des sogenannten Normalelements (siehe auch Erkl. 57) des Wasserstoffs zu binden vermag, unterscheidet man **1-**,

2-, 3-, 4- und mehrwertige oder uni-, bi-, tri-, quadrivalente etc. Elemente (siehe Erkl. 58).

Diese Einteilung kann man unter anderem an folgenden Beispielen erläutern:

Beispiel 2. Mit einem Atom Wasserstoff verbindet sich
a). 1 Atom Chlor zu Salzsäure,
b). 1 „ Kalium zu Chlorkalium,
c). 1 „ Natrium zu Chlornatrium
etc. etc.
Nach vorstehender Definition sind also Chlor, Kalium, Natrium einwertige (univalente) Elemente.

Beispiel 3. Mit zwei Atomen Wasserstoff verbinden sich
a). 1 Atom Sauerstoff zu Wasser,
b). 1 „ Schwefel zu Schwefelwasserstoff,
und wie aus Beispiel 1 erhellt, verbinden sich auch wiederum:

Beispiel 4. Mit einem Atom Sauerstoff
a). 2 Atome des einwertigen Elements Kalium zu Kaliumoxyd,
b). 2 Atome des einwertigen Elements Natrium zu Natriumoxyd
u. s. w.
Es sind also nach obenstehender Definition Sauerstoff und Schwefel zweiwertige (bivalente) Elemente.

Beispiel 5. Mit drei Atomen Wasserstoff verbindet sich ein Atom Stickstoff zu Ammoniak etc. etc.

Beispiel 6. Mit vier Atomen Wasserstoff verbindet sich ein Atom Kohlenstoff zu Sumpfgas etc. etc.
Nach dem oben Gesagten ist daher Stickstoff ein dreiwertiges (trivalentes) und Kohlenstoff ein vierwertiges (quadrivalentes) Element.

Erkl. 57. Da man bei der Festsetzung der Aequivalent- und Atomgewichte (siehe Antwort auf die Fragen 18 und 22) ebenfalls vom Wasserstoff ausgegangen ist und überall demselben den Wert 1 beigelegt hat, bezeichnet man den Wasserstoff allgemein als Normal-Element (allgemein zum Mass dienend).

Erkl. 58. Die Wörter: uni-, bi-, tri-, quadrivalent etc. kommen von den lateinischen Wörtern: unus ein, bini je zwei, trini je drei etc. und heissen: ein-, zwei-, drei- etc. wertig.

Erkl. 59. Ueber diejenigen Fälle, in welchen einzelne Elemente eine verschiedene Wertigkeit zeigen, findet man in den späteren Abschnitten an geeigneter Stelle ausführliches gesagt.

I. Ueber die symbolische Bezeichnung (Nomenclatur) der chemischen Elemente und über die chemischen Formeln.

1). Ueber die symbolischen Bezeichnungen der Elemente im allgemeinen.

Frage 26. Wie werden die chemischen Elemente in der Chemie kurz bezeichnet und welche Zeichen hat man allgemein als Symbole für die Elemente angenommen?

Antwort. Die chemischen Elemente werden in der Chemie kurz durch Symbole bezeichnet (siehe Erkl. 61).

Als symbolische Zeichen hat man allgemein (siehe Erkl. 62) die Anfangs-

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**

2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**

3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**

4). **Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). **Die Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). **Das Werk enthält Alles,** was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). **Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

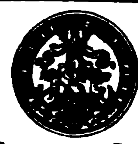
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

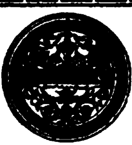


265. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. von Heft 264. — Seite 17—32.
Mit 6 Figuren und 1 Tabelle.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Ingenieur und Lehrer, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung v. Heft 264. — Seite 17—32. Mit 6 Figuren u. 1 Tabelle.

Inhalt: Ueber die chemischen Formeln im allgemeinen. — Tabelle der Symbole, Aequivalent-, Atom- und Molekulargewichte der chemischen Elemente. — Ueber die Klassifikation der chemischen Elemente. Metalloide. — Ueber den Sauerstoff oder das Oxygen. — Ueber das Vorkommen des Sauerstoffs im allgemeinen. — Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Sauerstoffs im allgemeinen.

Stuttgart 1886.

Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

buchstaben der lateinischen Namen der Elemente angenommen und in den Fällen, in welchen zwei oder mehrere Namen den gleichen Anfangsbuchstaben haben, den nächstfolgend unterscheidenden Buchstaben den Namen noch beigefügt (siehe die Erkl. 63 und 64). Diese Zeichensprache für die chemischen Elemente nennt man „Nomenclatur“ (siehe Erkl. 60).

Erkl. 60. Das Wort „Nomenclatur“ kommt von dem latein. „nomenclatūra“, das Namenverzeichnis (nomenclātor, der Namennenner). Hier bezeichnet es insbesondere „die chemische Zeichensprache“.

Erkl. 61. Das Wort „Symbol“ kommt von dem griech. *σύμβολον* (symbŏlum), das Erkennungs- oder Merkzeichen und heisst einfach „Zeichen“.

Erkl. 62. Die alten Chemiker gebrauchten keine Schriftzeichen, sondern ganz andere Zeichen zur Bezeichnung chemischer Elemente, wie z. B.

für	Gold	☉	
„	Platin	☽☉	oder Weissgold
„	Silber	☽	oder Luna
„	Quecksilber	☿	oder Mercurius
„	Kupfer	♀	oder Venus
„	Eisen	♂	oder Mars
„	Zink	[illegible]	oder Spiauter
für	Wismut	♉	oder Markasit
„	Zinn	♃	oder Jupiter
„	Blei	♄	oder Saturnus
„	Antimon	♁	
„	Calcium	[illegible]	

etc. etc.

Erkl. 63. Zur Unterscheidung der Namen Sulfur (Schwefel) [Sulp(h)ur] und Stibĭum (Antimon) wird Schwefel nur mit S, Stibĭum aber mit Sb symbolisch bezeichnet.

Erkl. 64. Die Symbole der einzelnen Elemente findet man in der Tafel der chemischen Elemente, Abschnitt K, den betreffenden Namen beigefügt.

---

2). Ueber die chemischen Formeln im allgemeinen.

Frage 27. Was versteht man unter einer chemischen Formel im allgemeinen und wie wird eine solche Formel gebildet?

Antwort. Unter einer chemischen Formel versteht man im allgemeinen die kurze Bezeichnung einer chemischen Verbindung durch Symbole.

Eine chemische Formel wird in der Weise gebildet, dass man die einzelnen Symbole aller in einer chemischen Verbindung enthaltenen Elemente von links nach rechts nebeneinander schreibt, und in dem Fall, wo in einem Molekul mehr als ein Atom ein und desselben Elements vorkommt, durch eine unten rechts beigeschriebene kleine Zahl, den sogen. „Index“, die Anzahl der Atome besonders angibt (siehe die Erkl. 65—68).

Erkl. 65. Das Wort „Formel“ stammt von dem lateinischen Wort „formŭla“ die Vorschrift und bedeutet hier „kurze Vorschrift“.

Erkl. 66. Eine chemische Formel bezeichnet immer ein Molekul einer chemischen Verbindung (siehe Antw. auf die Fragen 17 und 20), während ein Elementsymbol ein Atom des betreffenden Elements bezeichnet.

Erkl. 67. Das latein. Wort „Index“ heisst „Anzeiger“ und gibt hier an, wievielmal das Atomgewicht des betreffenden Elements in der Verbindung enthalten ist.

Erkl. 68 Es ist:

1). für 1 Molekul Chlorwasserstoffsäure, welches besteht aus 1 Atom Wasserstoff (H) und 1 Atom Chlor (Cl), die chemische Formel = HCl,
2). für 1 Molekul Jodkalium, welches besteht aus 1 Atom Kalium (K) und 1 Atom Jod (J), die chemische Formel = KJ,
3). für 1 Molekul Wasser, welches besteht aus 2 Atomen Wasserstoff (H) und 1 Atom Sauerstoff (O), die chemische Formel = H_2O,

4). für 1 Molekul Ammoniak, welches besteht aus 1 Atom Stickstoff (N) und 3 Atomen Wasserstoff (H), die chemische Formel = NH_3 etc. etc.

Frage 28. Welche Bedeutung haben die einzelnen Glieder einer chemischen Formel und was wird hiernach durch eine chemische Formel angegeben?

Die gemachte Aussage ist an einigen Beispielen zu erläutern.

Antwort. Die einzelnen Glieder (siehe Erkl. 69) einer chemischen Formel haben zweierlei Bedeutung, und zwar eine qualitative und eine quantitative (siehe Erkl. 70).

Qualitativ geben sie nämlich an, welche Elemente und quantitativ welche Mengen der einzelnen Elemente in der durch die Formel symbolisch dargestellten chemischen Verbindung enthalten sind.

Eine chemische Formel gibt also hiernach an:

1). die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung nach ihren elementaren Bestandteilen und

2). die Gewichtsmengen, in welchen diese Bestandteile in der Verbindung enthalten sind (siehe Erkl. 71).

Die Bedeutung einer chemischen Formel kann man an folgenden Beispielen erläutern:

Beispiel 7. Die chemische Formel: HCl der Chlorwasserstoffsäure drückt aus:

a). dass Wasserstoff = H und Chlor = Cl die elementaren Bestandteile eines Molekuls dieser chemischen Verbindung sind;

b). dass je 1 Atom, bezw. den Atomgewichten entsprechend je 1 Gewichtsteil H und 35,5 Gewichtsteile Cl die Gewichtsmengen sind, nach welchen die Bestandteile H und Cl in der Verbindung miteinander verbunden sind.

Beispiel 8. Die chemische Formel: H_2O des Wassers drückt aus:

a). dass ein Molekul Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff gebildet wird (siehe Erkl. 72);

b). dass die chemische Verbindung Wasser aus 2 Gewichtsteilen (2 × Atomgewicht 1) und 16 Gewichtsteilen (1 × Atomgewicht 16) zusammengesetzt ist.

Beispiel 9. Die chemische Formel: NH_3 des Ammoniaks drückt aus:

a). dass Ammoniak aus Stickstoff = N und aus Wasserstoff = H zusammengesetzt ist;

b). dass ein Molekul der chemischen Verbindung „Ammoniak" aus 1 Atom, bezw. den Atomgewichten entsprechend aus 14 Gewichtsteilen Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff, bezw. aus 3 × 1 Gewichtsteilen Wasserstoff zusammengesetzt ist etc. etc.

Erkl. 69. Unter den einzelnen Gliedern einer chemischen Formel versteht man die einzelnen Elementsymbole.

Erkl. 70. Das Wort „qualitatīv" kommt von dem lateinischen „qualĭtas" die Eigenschaft und heisst: „der Art nach", und das Wort „quantitatīv" kommt von dem lateinischen „quantĭtas" die Menge und heisst: „der Menge nach".

Erkl. 71. Wie in der Antwort auf die Fragen 17 und 22 gesagt ist, verbinden sich die Elemente immer nach bestimmten Gewichtsmengen und zwar nach ihren Atomgewichten.

Erkl. 72. Sauerstoff ist zweiwertig und bindet daher 2 Atome Wasserstoff (siehe Antwort auf die Frage 25, Beispiel 3).

Erkl. 73. Stickstoff ist dreiwertig und bindet daher 3 Atome Wasserstoff (siehe Antwort auf die Frage 25, Beispiel 5).

K. Tabelle

der

Symbole, Aequivalent-, Atom- und Molekulargewichte der chemischen Grundstoffe oder Elemente

nach den neueren und genaueren Bestimmungen.

Anmerkung 5. Die Aequivalentgewichte, welche die relativen Gewichte der Atome darstellen, sind jetzt weniger gebräuchlich und allgemein, wie auch überall in diesem Buche, durch **Atomgewichte** ersetzt. In nachstehender Tabelle sind sie nur aufgeführt, und zwar zur besseren Unterscheidung in kleinerer Schrift, um bei etwaigem Nachschlagen in einem älteren Werke sich zurechtfinden zu können.

Anmerkung 6. Die römischen Ziffern rechts an den Symbolen bezeichnen die Wertigkeit (siehe Antw. der Fragen 24, 25 u. 27) des betreffenden Elements auf Wasserstoff bezogen.

Anmerkung 7. Die Namen der selteneren und weniger wichtigeren Elemente sind durch kleineren Druck unterschieden.

Anmerkung 8. Die einzelnen Gewichtsangaben sind, dem elementaren Gebrauch entsprechend, auf 0,5 abgerundet.

Ord-nungs-Nr.	Die chemischen Elemente oder Grundstoffe in alphabetischer Ordnung.				
	Namen.	Symbole oder chemische Zeichen.	Äquivalent-gewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen.	Atom-gewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen.	Molekular-gewichte auf 1 Atom-Wasserstoff = 1 bezogen.
1	**Aluminium**	Al^{IV}	13,5	27,0	54,0
2	**Antimon** (lat. **Stibium**)	Sb^{V}	120,0	120,0	240,0
3	**Arsen**	As^{V}	75,0	75,0	300,0
4	**Baryum**	Ba^{II}	68,5	137,0	274,0
5	Beryllium	Be^{II}	4,5	9,0	18,0
6	**Blei** (lat. **Plumbum**)	Pb^{II}	103,5	206,5	413,0
7	**Bor**	B^{III}	11,0	11,0	22,0
8	**Brom**	Br^{I}	80,0	80,0	160,0
9	Cadmium	Cd^{II}	56,0	112,0	112,0
10	Cäsium	Cs^{I}	132,5	132,5	265,0
11	**Calcium**	Ca^{II}	20,0	40,0	80,0
12	Cerium	Ce^{IV}	47,0	141,0	282,0
13	**Chlor**	Cl^{I}	35,5	35,5	71,0
14	**Chrom**	Cr^{VI}	26,0	52,5	105,0
15	Davyum	Da^{IV}	?	150,0	?
16	Didym	Di^{IV}	48,5	145,0	290,0
17	**Eisen** (lat. **Ferrum**)	Fe^{IV}	28,0	56,0	112,0
18	Erbium	E^{IV}	55,0	165,5	331,0
19	**Fluor**	Fl^{I}	19,0	19,0	38,0
20	Gallium	G^{IV}	?	69,0	?
21	**Gold** (lat **Aurum**)	Au^{III}	196,0	196,0	392,0

Ord-nungs-Nr.	**Die chemischen Elemente oder Grundstoffe** in alphabetischer Ordnung.				
	Namen.	**Symbole oder chemische Zeichen.**	Äquivalent-gewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen.	**Atom-gewichte** auf Wasserstoff = 1 bezogen.	Molekular-gewichte auf 1 Atom-Wasserstoff = 1 bezogen.
22	Indium	In^{IV}	57,0	113,5	227,0
23	**Jod**	J^{I}	126,5	126,5	253,0
24	Iridium	Ir^{IV}	96,0	192,5	385,0
25	**Kalium**	Ka^{I}	39,0	39,0	78,0
26	**Kobalt** (lat. **Cobaltum**)	Co^{VI}	29,0	58,5	117,0
27	**Kohlenstoff** (lat. **Carbonium**) . .	C^{IV}	6,0	12,0	24 0
28	**Kupfer** (lat. **Cuprum**)	Cu^{II}	31,5	63,0	127,0
29	Lanthan	La^{IV}	69,0	138,5	277,0
30	**Lithium**	Li^{I}	7,0	7,0	14,0
31	**Magnesium**	Mg^{II}	12,0	24,0	48,0
32	**Mangan**	Mn^{IV}	27,5	55,0	110,0
33	Molybdän	Mo^{VI}	48,0	95,5	191,0
34	**Natrium**	Na^{I}	23,0	23,0	46,0
35	**Nickel**	Ni^{IV}	26,0	58,5	117,0
36	Niobium	Nb^{V}	47,0	94,0	188,0
37	Norwegium	Ng^{II}	?	146,0	?
38	Osmium	Os^{IV}	99,0	198,5	397,0
39	Palladium	Pd^{IV}	53,0	106,0	212,0
40	**Phosphor**	P^{V}	31,0	31,0	124,0
41	**Platin**	Pt^{IV}	97,5	194,5	389,0
42	**Quecksilber** (lat. **Hydrargyrum**) .	Hg^{II}	100,0	200,0	200,0
43	Rhodium	Rh^{IV}	52,0	104,0	208,0
44	Rubidium	Rb^{I}	85,0	85,0	170,0
45	Ruthenium	Ru^{IV}	52,0	103,5	207,0
46	**Sauerstoff** (lat. **Oxygénium**) . . .	O^{II}	8,0	16,0	32,0
47	Scandium	Sc^{IV}	?	45,0	?
48	**Schwefel**	S^{II}	16,0	32,0	64,0
49	Selen	Se^{II}	39,5	79,0	158,0
50	**Silber** (lat. **Argentum**)	Ag^{I}	108,0	108,0	216,0
51	**Silicium**	Si^{IV}	14,0	28,0	56,0
52	**Stickstoff** (lat. **Nitrogénium**) . .	N^{V}	14,0	14,0	28,0
53	**Strontium**	Sr^{II}	43,5	87,0	174,5
54	Tantal	Ta^{V}	91,0	182,0	364,0
55	Tellur	Te^{II}	64,0	128,0	256,0
56	Thallium	Tl^{III}	204,0	204,0	408,0
57	Therbium	Tr^{IV}	?	149,0	?

Ord-nungs-Nr.	Die chemischen Elemente oder Grundstoffe in alphabetischer Ordnung.				
	Namen.	Symbole oder chemische Zeichen.	Äquivalent-gewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen.	Atom-gewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen.	Molekular-gewichte auf 1 Atom-Wasserstoff = 1 bezogen.
58	Thorium	Th^{IV}	115,5	231,0	462,0
59	Titan	Ti^{IV}	25,0	50,0	100,0
60	**Uran**	U^{IV}	**120,0**	**240,0**	**480,0**
61	Vanadium	V^{V}	25,5	51,0	102,0
62	**Wasserstoff** (lat. **Hydrogénium**)	H^{I}	**1,0**	1,0	**2,0**
63	**Wismuth** (lat. **Bismuthum**)	Bi^{V}	**207,5**	**207,5**	**415,0**
64	Wolfram	W^{VI}	92,0	184,0	368,0
65	Yttrium	Y^{IV}	45,0	90,0	180,0
66	Ytterbium	Yb	?	173,0	?
67	**Zink**	Zn^{II}	**32,5**	**65,0**	**130,0**
68	**Zinn** (lat. **Stannum**)	Sn^{IV}	**59,0**	**118,0**	**236,0**
69	Zirkonium	Zr^{IV}	45,0	90,5	181,0

L. Ueber die Klassifikation der chemischen Grundstoffe oder Elemente im allgemeinen.

Frage 29. Wie hat man die chemischen Grundstoffe oder Elemente im allgemeinen eingeteilt und worauf hat man diese Einteilung gestützt?

Erkl. 74. Die in nebenstehender Antwort erwähnte Einteilung hat aber durchaus keinen Anspruch auf eine scharfe strengwissenschaftliche oder vollkommen richtige Durchführung (siehe die Erkl. 75 und 76). Allein in Ermangelung einer besseren und richtigeren Einteilung hat man dieselbe zur allgemeinen Gruppierung noch beibehalten.

Antwort. Man hat die chemischen Grundstoffe oder Elemente in zwei Hauptgruppen oder Klassen eingeteilt und zwar in die Gruppe der Metalloide oder Nichtmetalle und die Gruppe der Metalle.

Diese Einteilung hat man darauf gestützt, dass einem Teile der chemischen Elemente eine Reihe besonderer Eigenschaften zukommen, welche dem andern Teile der Elemente nicht oder nur in geringerem Grade eigen sind (siehe Antwort auf die folgende Frage).

Frage 30. Welche besondere Eigenschaften haben im allgemeinen

a). die Metalloide oder Nichtmetalle und

b). die Metalle?

Antwort. In bezug auf die Eigenschaften der Metalloide und der Metalle kann man folgendes aussagen:

a). die **Metalloide oder Nichtmetalle** haben:

1). **keinen** oder nur einen **geringen** sogen. Metallglanz;

2). sie sind **schlechte** Leiter der Elektricität (siehe Erkl. 77);

3). sie sind **schlechte** Leiter der Wärme (siehe Erkl. 77);

4). sie haben ein **geringes** spezifisches Gewicht (siehe Erkl. 78);

5). sie gehen mit dem **Wasserstoff** meist **flüchtige**, bei gewöhnlicher Temperatur **gasförmige** Verbindungen ein;

6). ihre Verbindungen mit dem Sauerstoff sind **sauer** (es sind Säuren) und **röten** blaues Lackmuspapier (siehe Erkl. 79);

b). die **Metalle** haben:

1). einen eigentümlichen Glanz, den sogenannten **Metallglanz** (siehe Erkl. 79);

2). sie sind **gute** Leiter der Elektricität (siehe Erkl. 77);

3). sie sind **gute** Leiter der Wärme (siehe Erkl. 77);

4). sie haben meistens ein **grösseres** spezifisches Gewicht als die Metalloide (siehe Erkl. 78);

5). sie gehen mit dem **Wasserstoff keine** gasförmigen Verbindungen ein, wenigstens sind solche bis heute noch nicht bekannt;

6). ihre Verbindungen mit dem **Sauerstoff** sind **alkalisch** (es sind sog. Basen) und **bläuen** gerötetes Lackmuspapier (siehe Erkl. 79).

Erkl. 75. Antimon hat äusserlich die grösste Aehnlichkeit mit den Metallen, wird aber wegen seiner in einem späteren Abschnitt näher zu erwähnenden sonstigen Eigenschaften zu den Metalloiden gezählt. Ebenso besitzen wieder die Elemente Chrom, Wolfram, Molybdän und Uran in ihren chemischen Verbindungen grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Metalloide Schwefel, dessen ungeachtet werden diese Elemente bei den Metallen aufgeführt.

Erkl. 76. Professor *Ditte* in Caen erbrachte in seinem neuesten Lehrbuch der Anorganischen Chemie sehr beachtenswerte Beweise darüber, dass Wasserstoff zu den Metallen gerechnet werden müsse, während dieses Element allgemein noch zu den Metalloiden gezählt wird.

Erkl. 77. Ausführliches über die Leitungsfähigkeit der Körper für Wärme und Elektricität findet man in Kleyers Lehrbüchern, welche über Physik bezw. Elektricität handeln.

Erkl. 78. Unter dem „spezifischen Gewicht" versteht man im allgemeinen die Zahl, welche angibt, wieviel ein Körper schwerer ist als ein gleiches Volumen (Raumteil) destillierten Wasser bei 4° Celsius. (Ausführliches über die spezifischen Gewichte findet man in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von W. Steffen, welches über die allgemeine oder theoretische Chemie handelt.)

Erkl. 79. Ueber die Eigenschaften der Metalloide und Metalle und die Bestimmung der Eigenschaften etc. etc. wird in den späteren Abschnitten an geeigneter Stelle ausführliches gesagt.

II. Metalloide oder Nichtmetalle.

Anmerkung 9. Dem Studierenden wird empfohlen, die in Nachfolgendem bei jedem einzelnen Element angegebenen Symbole und Atomgewichte dem Gedächtnis einzuprägen.

Anmerkung 10. Bei den folgenden Experimenten, in welchen der chemische Vorgang oder Prozess ein einfacher ist, wird derselbe jedesmal in Erklärungen und auch in chemischen Formeln, bezw. in chemischen Gleichungen dargestellt. Sollte dem Studierenden, bezw. dem Anfänger nach kurzem Studium das eine oder andere darin noch nicht vollkommen verständlich sein, so soll er ohne Rücksicht dessen, dennoch zum Studium des folgenden Abschnitts übergehen, indem nach weiterem Studium anderer ähnlicher chemischer Prozesse ein besseres Verständnis der oben erwähnten chemischen Gleichungen bald erreicht wird.

A. Ueber den Sauerstoff oder das Oxygen.

Symbol = O. Atomgewicht = 16. (Zweiwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Sauerstoffs im allgemeinen.

Frage 31. Wie kommt der Sauerstoff in der Natur vor?

Erkl. 80. Der Name „Sauerstoff" wurde diesem Element in früherer Zeit aus dem Grund gegeben, weil seine chemischen Verbindungen mit verschiedenen sonst geschmacklosen Elementen, wie z. B. dem Schwefel, dem Kohlenstoff etc., sauer schmecken, wie Schwefelsäure, Kohlensäureanhydrit u. s. w.

Erkl. 81. Der gewöhnliche Sauerstoff wird zum Unterschied vom sogen. aktivem Sauerstoff oder Ozon (siehe Erkl. 83) auch „Atmosphärsauerstoff" genannt (siehe auch Erkl. 84).

Erkl. 82. Der Name „Oxygen", latein. „Oxygénium", ist aus den griechischen Wörtern „ὀξύς" (oxys) sauer und „γεννάω" (gennáo) ich erzeuge, gebildet worden.

Erkl. 83. Ueber den sogen. „aktiven Sauerstoff" oder das „Ozon" findet man in einem späteren Abschnitt ausführliches.

Erkl. 84. Das Wort „Atmosphäre" kommt von dem griech. „ἀτμός" (atmos) der Dunst und „σφαῖρα" (sphaira) der Kreis, und heisst: Luft- oder Dunstkreis.

Erkl. 85. Die Atmosphäre (siehe Erkl. 84), d. h. die die Erde umgebende Luft, besteht hauptsächlich aus 23 Gewichtsprozenten oder $^1/_5$ des Volumens (Raums) ungebundenem freien Sauerstoff und 77 Gewichtsprozenten Stickstoff. Der Kohlensäuregasgehalt beträgt nur 0,04 Gewichtsprozente. Die übrigen unbedeutenden Beimengungen sind hierbei ausser Betracht gelassen.

Antwort. Der Sauerstoff oder das Oxygen (siehe die Erkl. 80—83) kommt in der Natur vor:

a). in ungebundenem oder freiem Zustand und

b). in gebundenem Zustand, d. h. in Verbindung mit anderen chemischen Elementen.

In ungebundenem oder freiem Zustand kommt er unter anderem in der atmosphärischen Luft, und in gebundenem Zustand kommt er z. B. im Wasser, in Mineralien und in organischen Körpern vor (siehe die Erkl. 84 bis 89).

Erkl. 86. Die in der Natur in gebundenem Zustand vorhandenen Sauerstoffmengen (d. h. mit anderen Elementen zu chemischen Körpern verbundenen Sauerstoffmengen) sind ganz bedeutend und werden auf $^1/_3$ des Gewichts der ganzen Erde geschätzt.

Erkl. 87. Das Wasser = H_2O, welches in ungeheuren Mengen vorhanden ist (siehe auch Antwort auf Frage 28, Beispiel 8), ist aus 2 Gewichtsteilen Wasserstoff und 16 Gewichtsteilen Sauerstoff zusammengesetzt.

Erkl 88. Von den gewaltigen Gesteinsmassen der Erde bestehen z. B. Kalkerde aus ca. $^1/_3$, Kieselerde aus ca. der Hälfte und Thonerde aus ca. $^2/_3$ ihres Gewichts aus Sauerstoff.

Erkl. 89. Der Sauerstoff ist ein unentbehrlicher Bestandteil aller lebenden Organismen oder tierischen und pflanzlichen Stoffe.

---

2). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Sauerstoffs im allgemeinen.

Frage 32. Welches sind die verschiedenen Darstellungs- oder Gewinnungsmethoden des reinen Sauerstoffs?

Antwort. Die verschiedenen Methoden (siehe Erkl. 90), nach welchen man reinen Sauerstoff darstellen oder gewinnen kann, sind folgende:

1). die Methode: durch Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen mittels Erhitzens derselben für sich allein (siehe Antwort auf die Fragen 33, 34 und 35);

2). die Methode: durch Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen mittels Erhitzens unter Mitwirkung anderer chemischer Körper (siehe Antwort auf die Fragen 36 und 37);

3). die Methode: durch Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen mittels chemischer Einwirkung aufeinander, ohne Anwendung von Wärme (siehe Antwort auf die Fragen 38 und 39);

4). die Methode: durch Zersetzung sauerstoffhaltiger Verbindungen mittels Hilfe des elektrischen Stromes (siehe Antwort auf die Fragen 40 uud 41).

5). die Methode: durch mechanische oder physikalische Trennung des Sauerstoffs von dem Gemenge mit Stickstoff aus der atmosphärischen Luft (siehe Antwort auf die Fragen 42, 43 und 44).

Etc. etc. (siehe Erkl. 91).

Erkl. 90. Das Wort „Methode“ kommt von dem griech. „μέθοδος“ (methŏdos) und heisst: der Gang, das Verfahren etc.

Erkl. 91. Alle Elementarstoffe oder chemischen Elemente lassen sich nur durch Trennung oder Ausscheidung aus chemischen Verbindungen oder aus einfachen Gemengen (Mischungen) darstellen oder gewinnen (siehe auch Antwort auf die Fragen 8 und 12).

Frage 33. Durch welche Experimente kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Sauerstoff nach der Methode des einfachen Erhitzens sauerstoffreicher Verbindungen zeigen?

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung reinen Sauerstoffs nach der Methode des einfachen Erhitzens sauerstoffreicher Verbindungen kann man unter anderem durch folgende zwei Experimente zeigen:

a). Aus Quecksilberoxyd (HgO).

Experiment 9. Man nehme ca. 10 Gramm käufliches Quecksilberoxyd (HgO) (siehe Erkl. 92) und schütte dasselbe in den Glascylinder A des durch die Figur 13 dargestellten und in der Erkl. 93 näher beschriebenen Apparats, verbinde hierauf die ∾ förmig gebogene Glasröhre E mit dem Glascylinder A durch Einschieben des durchbohrten Korks und leite dieselbe in die mit Wasser gefüllte sogen. pneumatische Wanne B, siehe Figur 14 und Erkl. 95, oder den mit Wasser gefüllten Gasometer, siehe Figur 15 und Erkl. 98.

Erwärmt man hierauf mit einer Spiritus- oder Gasflamme den sog. Entwicklungscylinder A mit dem Quecksilberoxyd erst gelinde und dann allmählich steigend mehr, so wird man alsdann die Wahrnehmung machen, dass in dem über das Gasleitungsrohr E gestülpten und mit Wasser gefüllten Auffangcylinder C (siehe die Erkl. 93 und 97) bezw. in dem mit Wasser gefüllten Gasometer, siehe Figur 15, fortwährend Gas, welches reiner Sauerstoff ist,



Figur 13.



Erkl. 92. Quecksilberoxyd †! (HgO) ist ein starkgiftiger Körper! Man verwahre dasselbe daher vorsichtig und hüte sich, etwas davon in den Mund zu bringen (siehe die Anmerkungen 2 und 3).

Erkl. 93. Der durch die Figur 13 dargestellte Apparat (siehe Anmerkung 2), welcher unter anderem zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 9 dient, besteht aus:

1). dem Glascylinder A, Entwicklungsgefäss genannt (siehe Erkl. 94),
2). dem ∾ förmig gebogenen Glasrohr E,
3). der pneumatischen Wanne B (siehe Erkl. 95),
4). dem Auffangcylinder C,
5). einem durchbohrten Kork zur Verbindung der Glasröhre E mit dem Entwicklungsgefäss A,
6). einer Spiritus- oder Gaslampe und
7). einem Stativ mit Klemmschraube zur Aufstellung des Apparats.

Erkl. 94. Der Glascylinder A heisst Entwicklungsgefäss, weil in demselben die Entwicklung oder Ausscheidung eines Körpers, hier des Sauerstoffs, stattfindet oder hervorgebracht wird.

Erkl. 95. Der durch die Figur 14 dargestellte Apparat, die sogen. pneumatische Wanne (siehe Erkl. 96), welcher im allgemeinen zum Auffangen von Gasen dient, besteht aus:

1). der mit Wasser gefüllten Wanne A, welche aus Glas, Blech, Porzellan etc. gefertigt ist,
2). dem Untersatz B, an welchem sich an der Seite ein Einschnitt und im Boden eine Oeffnung zur Einführung der Gasleitungsröhre D befindet,
3). dem mit Wasser gefüllten und über die Gaszuleitungsröhre auf dem Untersatz B aufgestülpten Glascylinder C, Auffanggefäss genannt (siehe Erkl. 97).

Erkl. 96. Das Wort „pneumatisch“ kommt von dem griech. πνεῦμα (pneuma) Hauch, Wind, Luft; πνευματικός (pneumatikos) zum Wind, zur Luft gehörig, und bezeichnet hier, dass die Wanne geeignet ist, das Auffangen von Gas oder Luft zu ermöglichen.

Erkl. 97. Die Aufstülpung des Auffanggefässes in der pneumatischen Wanne erfolgt in der Weise, dass man das zur Aufnahme der Gase bestimmte Gefäss C, siehe Figur 14, mit Wasser füllt, mit der Hand oder einer Glasplatte verschliesst, umkehrt und, indem man den Verschluss erst unter dem Wasserspiegel der Wanne entfernt, auf den Untersatz B über die Gasleitungsröhre D stellt (siehe Erkl. 100).

Erkl. 98. Der durch die Figur 15 dargestellte Apparat zur Aufsammlung und Aufbewahrung grösserer Mengen Gase, Gasometer genannt, ersetzt die pneumatische Wanne (siehe Erkl. 95) und besteht, wie aus der Abbildung leicht ersichtlich, aus:

1). einem einfachen cylinderförmigen Glasgefäss A, welches seitlich am Boden eine Oeffnung B hat, durch welche die Gasleitungsröhre G eingelegt werden und gleichzeitig Wasser ausfliessen kann,
2). einer luftdicht auf dem Glascylinder aufgekitteten Metallkapsel M,
3). einem bis auf den Boden reichenden, durch die Metallkapsel hindurchgehenden und mit Verschlusshahn H′ versehenen Trichter T zum Einlassen von Wasser,
4). einer an der Metallkapsel befindlichen drehbaren und mit Verschlusshahnen H versehenen durchbohrten engen Metallröhre R.

Erkl. 99. Der Gasometer wird in der Weise gebraucht, indem man denselben an der unteren Seitenöffnung B mit einem Kork verschliesst, dann die Hahnen HH′ an der Metallröhre R und dem Trichter T öffnet und dann das Glasgefäss A mit Wasser vollkommen füllt und hieraufden eingeschobenen Kork wieder entfernt und die Gasleitungsröhre G einsetzt. Entwickelt man dann auf irgend eine Weise in einem geschlossenen Apparat, dessen Gasleitungsrohr in den Gasometer eingesetzt ist, ein Gas, so steigt dasselbe, ähnlich wie in der pneumatischen Wanne (siehe Erkl. 95), in Form von Luftblasen in dem Gasometergefäss A auf, unter gleichzeitigem Abfliessen des Wassers. Schliesst man die Hahnen H und H′ und nach Entfernung der Gasleitungsröhren auch die seitliche Oeffnung B des Gasometers, so kann man das Gas aufbewahren. Will man aber Gas zu irgend einem Zwecke gebrauchen, so füllt man auf den Trichter T Wasser, und öffnet die Trichter- und Metallröhrenhahnen H′ und H. In demselben Masse als Wasser einfliesst, entweicht durch die Metallröhre R Gas (siehe Erkl. 100).

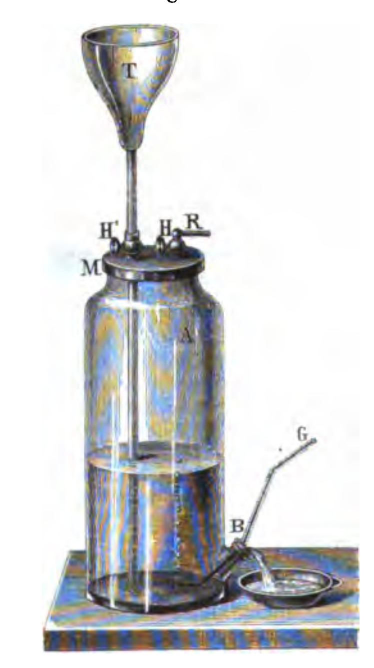
Erkl. 100. Durch den Druck der atmosphärischen Luft wird sowohl im Gasometer als auch in dem aufgestülpten Auffangcylinder der pneumatischen Wanne das Wasser am Ausfliessen verhindert, und durch den Druck einfliessenden Wassers in einen Gasometer wird das Gas aus demselben hinausgepresst. Ausführliches hierüber findet man in demjenigen Lehrbuch

(siehe Erkl. 80) in Form von Luftblasen aufsteigt und in kurzer Zeit, unter Ver-

Figur 14.



Figur 15.



drängung des Wassers, den ganzen Raum D des Cylinders C erfüllt.

Man erneuere die Auffanggefässe so oft, bis aller Sauerstoff gewonnen, d. h. bis sämt-

der Kleyerschen Encyklopädie, welches über Physik bezw. Mechanik handelt.

Erkl. 101. In dem Masse, als sich Quecksilberoxyd zersetzt, beschlägt sich der obere Teil des Entwicklungsgefässes mit verdampfendem metallischem Quecksilber. Man beendige aber den Versuch, um ein Zerspringen des Entwicklungsgefässes möglichst zu verhindern, bevor der letzte Rest Quecksilberoxyd vom Boden des Entwicklungsgefässes verschwunden ist (siehe die Erkl. 115 und 103).

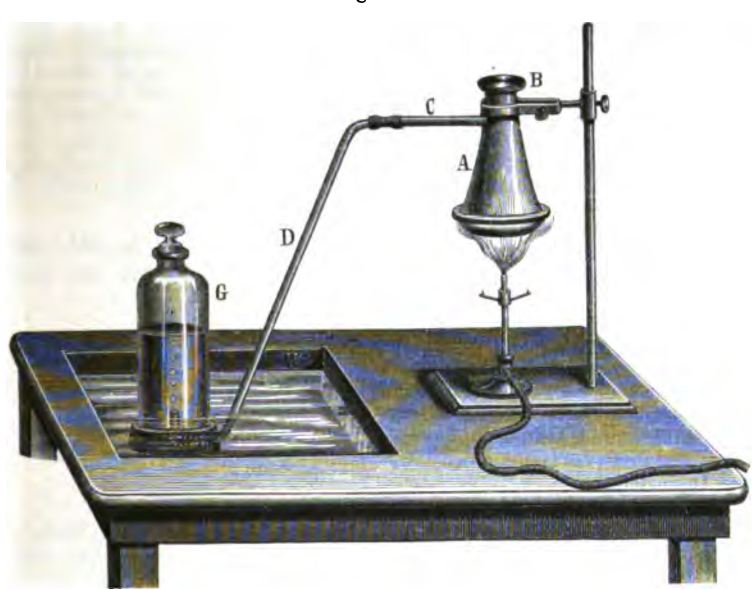
Erkl. 102. Die Aufbewahrung von Sauerstoffgas geschieht am einfachsten in der Weise, dass man den mit einem gut schliessenden Kork verschlossenen Auffangcylinder umgekehrt, d. h. mit dem mit Kork verschlossenen Teile nach unten gekehrt, in Wasser stellt (siehe Erkl. 98).

Erkl. 103. Die Entfernung der Gasleitungsröhre E aus dem Entwicklungsgefäss A muss v o r der Einstellung der Erhitzung erfolgen, weil sonst durch den Luftdruck Wasser aus dem Auffanggefäss in das erhitzte Entwicklungsgefäss hinüber gesaugt wird (siehe Erkl. 100).

Erkl. 104. Bei dem Entfernen des Korkes aus dem Entwicklungsgefäss hüte man sich vor dem Einatmen der entsteigenden Dämpfe, indem Quecksilber besonders giftig ist.

Erkl. 105. Das chlorsaure Kalium ($KClO_3$), welches häufig von dem Publikum ohne ärztliche Verordnung auch zu Gurgelwasser benützt


Figur 16.



liches Quecksilberoxyd zersetzt ist (siehe Erkl. 101) und bewahre dasselbe zu späteren Versuchen auf (siehe Erkl. 102).

Man versäume bei Beendigung des Versuchs aber nicht, b e v o r man die Erhitzung einstellt, vorsichtig den Kork mit dem Gasleitungsrohr zu entfernen (siehe die Erkl. 103 und 104).

b). Aus chlorsaurem Kalium ($KClO_3$).

Experiment 10. Man nehme ca. 10 Gramm reines chlorsaures Kalium ($KClO_3$) (siehe die Erkl. 105 und 111—113) und schütte dasselbe in das Metallgefäss A des durch die Fig. 16 dargestellten und in der Erkl. 106 näher beschriebenen Apparats, und verschliesse das Entwicklungsgefäss A mit der mit einem Metallrohr versehenen Schraubenkappe B luftdicht, verbinde hierauf letztere mit einem Stückchen Gummischlauch mit dem ∾ förmigen Gasleitungsrohr D und leite dasselbe, wie in dem vorher beschriebenen Experiment 9 bereits näher angegeben und in Fig. 14 gezeigt ist, in die gefüllte pneumatische Wanne W oder einen Gasometer, siehe die Figuren 14, 15 und 16 und Erkl. 98).

Erwärmt man hierauf mit einer Spiritus- oder Gasflamme den Entwicklungscylinder A mit dem chlorsauren Kalium zuerst eine Zeit lang gelind (siehe die Erkl. 109 und 110) und dann stärker, so macht man, wie bei

wird, wirkt innerlich genommen (verschluckt) schon in kleinen Quantitäten nachteilig, und sogar, wie verschiedene Fälle in neuerer Zeit gezeigt haben, unter Umständen tötlich. Da es auch durch Druck oder Stoss für sich allein und unter Beimischung von Schwefel, Antimon Staub und organischen Stoffen überhaupt, sehr leicht und heftig explodiert, so verwende man dasselbe rein und ohne den Versuch zu machen, es zu zerstossen oder zu zerreiben (siehe Anmerkung 2 und 3). Wird das chlorsaure Kalium in reinem Zustande und in reinen Gefässen, ohne jegliche sonstige Beimengung, verwendet, so ist bei dem Experiment 10 eine Gefahr, wenn auch nicht ganz ausgeschlossen, nicht zu befürchten (siehe Anmerkung 2 und 3).

Erkl. 106. Der durch die Figur 16 dargestellte Apparat, welcher unter anderem zur Gewinnung von Sauerstoff dient, besteht im wesentlichen aus:

1). dem aus starkem Kupferblech (siehe Erkl. 107) bestehenden Entwicklungsgefäss A, einer sogen. Metallretorte (siehe Erkl. 108),
2). der luftdicht schliessenden Schraubenkappe B mit angelötetem Metallrohr C,
3). dem Gasleitungsrohr D,
4). der pneumatischen Wanne W mit Auffanggefäss G (siehe Erkl. 95),
5). dem das Entwicklungsgefäss tragenden Stativ und
6). der Gaslampe (siehe Anmerkung 3).

Erkl. 107. Als Entwicklungsgefäss kann man auch bei diesem Experiment ein solches aus Glas gebrauchen, immerhin ist, wenn es sich um die Darstellung von grösseren Quantitäten Sauerstoff handelt, eine Metallretorte (siehe Erkl. 108) als dauerhafter vorzuziehen.

Erkl. 108. Das Wort „Retorte“ kommt von dem lateinischen „re-tortus“ abwärtsgebogen und bezeichnet im allgemeinen ein Gefäss, dessen Ausflussöffnung eine abwärtsgebogene Röhre ist, oder das zur Verdampfung chemischer Körper dient, welche in anderen Gefässen wieder gewonnen oder gesammelt werden.

Erkl. 109. Das chlorsaure Kalium schmilzt und schäumt infolge der Gasentwicklung auf, aus welchem Grunde man durch anfänglich gelindes Erhitzen einer allzustürmischen Gasentwicklung vorbeugt (siehe Erkl. 110).

Erkl. 110. Die Erhitzung muss, wie überhaupt bei allen Experimenten, im Anfang gelind geschehen, da sonst einesteils die Gefässe Not leiden und springen, andernteils ein plötzliches Aufschäumen des Entwicklungsgefässinhalts eintreten kann, wodurch ein Uebersteigen desselben und ein Verstopfen der Oeffnungen und infolgedessen eine Explosion stattfindet (siehe die Erkl. 111 und 112).

Erkl. 111. Es ist vorteilhaft, wenn man dem chlorsauren Kalium ein gleiches Gewicht von

dem Experiment 9, die Wahrnehmung, dass eine reichliche Entwicklung reinen Sauerstoffgases stattfindet, welches in Form von Luftblasen in dem mit Wasser gefüllten Auffanggefässe G aufsteigt und dasselbe in kurzer Zeit anfüllt.

Man sammle, wie bereits bei dem Experiment 9 erwähnt, alles Sauerstoffgas durch Erneuerung der Auffanggefässe, und gebrauche auch bei diesem Experiment die Vorsicht, die Erwärmung erst dann einzustellen, wenn die Gasleitungsröhre von dem Entwicklungsgefäss entfernt ist (siehe die Erkl. 103 und 117).

Eisenoxyd- oder Braunsteinpulver oder Sand, welche Substanzen aber vorher zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Stoffe (siehe Erkl. 105) etwas ausgeglüht werden müssen, beimischt. — Diese Körper nehmen zwar an der Sauerstoffbildung durch eigene Zersetzung selbst keinen Anteil, vermitteln aber eine viel frühere und ruhigere Sauerstoffentwicklung aus dem chlorsauren Kalium und verhindern das Aufschäumen (siehe Erkl. 112).

Erkl. 112. Die trockene und innige Vermischung von chlorsaurem Kalium mit Eisenoxyd- oder Braunsteinpulver oder Sand geschieht ohne Instrumente und lediglich mit der Hand (siehe Erkl. 105).

Erkl. 113. Sauerstoff lässt sich ferner noch darstellen durch einfaches Glühen von
1). Braunstein (Mangansuperoxyd) (MnO_2),
2). Zinkvitriol ($ZnSO_4$),
3). Bariumsuperoxyd (BaO_2),
4). Salpeter (KNO_3) etc. etc.
Ausführliches darüber wird in den späteren Abschnitten dieses Lehrbuchs gesagt, welche über diese Körper selbst handeln.

Frage 34. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 9?

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 9 besteht einfach darin, dass die chemische Verbindung des Sauerstoffs = O mit Quecksilber = Hg, welche durch das Quecksilberoxyd (HgO) dargestellt wird, durch Erhitzen leicht aufgehoben wird, wodurch das Quecksilberoxyd (HgO) in jene Bestandteile Quecksilber = Hg und Sauerstoff = O zerfällt (siehe Erkl. 114) und der Sauerstoff, wie bei dem Experiment 9 gezeigt ist, als Gas entweicht und aufgefangen wird, während das Quecksilber in Form kleiner glänzender flüssiger Metallkügelchen im Entwicklungsgefäss zurückbleibt (siehe die Erkl. 101 und 115).

Erkl. 114. Dieser chemische Vorgang wird in Rücksicht, dass die chemische Formel des Quecksilberoxyds = HgO ist, durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$HgO = Hg + O$$

Erkl. 115. Aus 10 Gramm Quecksilberoxyd, welches besteht aus rund:
9,26 Gramm Hg und
0,74 „ O
gewinnt man ungefähr 1/2 Liter Sauerstoffgas.

Frage 35. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 10?

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 10 besteht darin, dass die chemische Verbindung von Kalium = K, Chlor = Cl und Sauerstoff = O, welche durch das chlorsaure Kalium ($KClO_3$) dargestellt wird, durch Erhitzen leicht in Sauerstoff = O und die einfachere chemische Verbindung Chlorkalium = KCl zerfällt (siehe Erkl. 116), wobei der Sauerstoff, wie bei dem Experiment 10 erwähnt ist, als Gas entweicht und aufge-

Erkl. 116. Dieser chemische Vorgang wird symbolisch durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$KClO_3 = KCl + 3O$$

Erkl. 117. Aus 10 Gramm chlorsaurem Kalium, welches entsprechend der nebenerwähnten Zersetzung besteht aus rund:
6,085 KCl (Chlorkalium) und
3,915 O (Sauerstoff)
gewinnt man ungefähr 2 1/2 Liter Sauerstoffgas.

Ausführliches über den genaueren Verlauf der Zersetzung des chlorsauren Kalium mittels Erhitzens findet man in einem späteren Abschnitt (siehe Anmerkung 9).

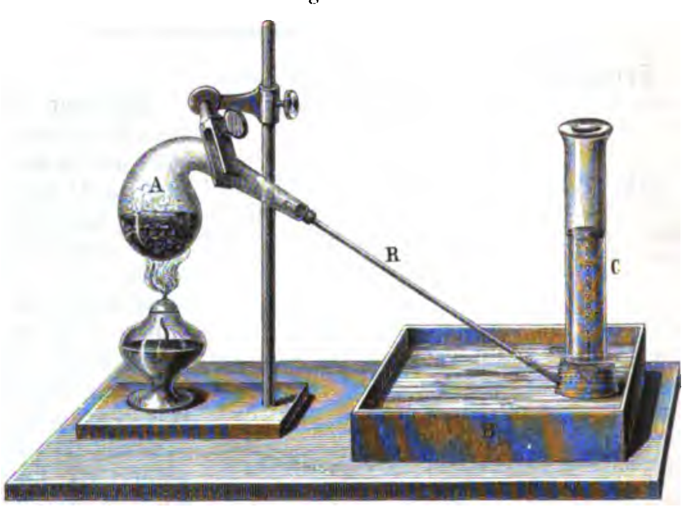
fangen wird, während das Chlorkalium (KCl) als Salzmasse im Entwicklungsgefäss zurückbleibt (siehe Erkl. 117).

Frage 36. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Sauerstoff nach der Methode des Erhitzens sauerstoffreicher Verbindungen unter Mitwirkung anderer chemischer Körper zeigen?

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung reinen Sauerstoffs nach der Methode des Erhitzens sauerstoffreicher Verbindungen unter Mitwirkung anderer chemischer Körper kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 11. Man nehme etwa 20 Gramm zerriebenes doppel-chromsaures Kalium ($K_2Cr_2O_7$) (siehe die Erkl. 118 und 124), schütte dasselbe in den Glaskolben A des

Figur 17.



durch die Figur 17 dargestellten und in der Erkl. 119 näher beschriebenen Apparats, giesse dann noch ca. 30 Gramm reine Schwefelsäure (siehe die Erkl. 3 und 120) hinzu und verbinde hierauf die ⌣förmig gebogene Glasröhre mit dem Glaskolben A durch Einschieben des durchbohrten Korks und leite dieselbe, wie in dem Experiment 9 bereits angegeben und in Figur 17 gezeigt ist, in eine gefüllte pneumatische Wanne oder einen Gasometer, siehe Figur 14 und 15 und die Erkl. 95 und 98.

Erwärmt man hierauf mit einer Spiritus- oder Gasflamme den Glaskolben A allmählich (siehe die Erkl. 110, 121 und 122), so macht

Erkl. 118. Das doppel-chromsaure Kalium†! ($K_2Cr_2O_7$) ist giftig; man gehe damit mit der nötigen Vorsicht um und bewahre es unter Verschluss (siehe Anmerkung 2).

Erkl. 119. Der durch die Figur 17 dargestellte Apparat (siehe Anmerkung 2), welcher unter anderem zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 11 dient, besteht im wesentlichen aus:

1). der Glasretorte A (siehe Erkl. 108),
2) der pneumatischen Wanne B (siehe die Erkl. 95 und 96),
3). dem Auffangcylinder C,
4). dem ⌣ förmig gebogenen Gasleitungsrohr R und
5). dem Stativ mit Klemmschraube zur Befestigung.

Erkl. 120. Das Einfüllen der Schwefelsäure geschieht am besten mittels eines langen oder eines gewöhnlichen Trichters, welcher durch eine lange Glasröhre mit Gummischlauch verlängert ist, womit die Verunreinigung des Retortenhalses vermieden wird.

Erkl. 121. Man versäume nicht in diesem Falle, wie in allen ähnlichen Fällen überhaupt, die Retorte vor dem Erhitzen einigemale und so lange zu bewegen, bis die Schwefelsäure das doppel-chromsaure Kalium vollständig durchfeuchtet hat, und am Boden trockene Teile nicht mehr vorhanden sind, indem die Retorte sonst leicht zerspringt.

Erkl. 122. Man kann der grösseren Sicherheit halber auch die Retorte auf eine auf einem Dreifuss stehenden Blechschale, welche mit trockenem feinem Sand gefüllt ist, auflegen und dann die Spirituslampe darunter stellen.

Erkl. 123. Die Sauerstoffentwicklung bei Experiment 11 beendigt man, sobald die im Auffangcylinder aufsteigenden Glasblasen abnehmen (siehe Erkl. 126).

Erkl. 124. Sauerstoff lässt sich nach dem bei dem Experiment 11 beobachteten Verfahren und in dem bei demselben benützten Apparat unter anderem noch darstellen durch Kochen einer Chlorkalklösung mit Kobaltsalz und durch Erhitzen eines Gemenges von Mangansuperoxyd (MnO_2) und Schwefelsäure (H_2SO_4), ferner durch Glühen eines Gemisches von Gips und Quarzsand unter Benützung eines Entwicklungsgefässes (Retorte) aus Metall. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

man die Wahrnehmung, dass eine reichliche und ziemlich regelmässig verlaufende Entwicklung reinen Sauerstoffgases stattfindet, welches in kleinen Gasbläschen aus der Flüssigkeit des Glaskolbeninhalts entweicht und in Form grösserer Luftblasen in dem mit Wasser gefüllten Auffanggefässe aufsteigt und dasselbe anfüllt.

Man sammle, wie in dem Experimente 9 etc. angegeben ist, alles Sauerstoffgas und gebrauche auch bei diesem Experiment die Vorsicht, die Erwärmung erst dann einzustellen, wenn die Gasleitungsröhre vom Entwicklungsgefäss entfernt ist (siehe die Erkl. 103, 104, 123 und 124).

Frage 37. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 11?

Erkl. 125. Die bei Experiment 11 entstehenden neuen chemischen Körper sind: schwefelsaures Kalium (K_2SO_4), schwefelsaures Chromoxyd ($Cr_2(SO_4)_3$), Wasser (H_2O) und Sauerstoff (O). Sowohl über den Verlauf dieses chemischen Prozesses als auch über jene einzelnen neu entstandenen chemischen Körper wird in den späteren Abschnitten ausführliches gesagt (siehe Anmerkung 9).

Erkl. 126. Aus 20 Gramm doppelt chromsaurem Kalium gewinnt man ungefähr 2 Liter Sauerstoffgas.

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 11 besteht darin, dass die chemische Verbindung Kalium = K, Chrom = Cr und Sauerstoff = O, welche durch das doppel-chromsaure Kalium ($K_2Cr_2O_7$) dargestellt wird, durch Einwirkung von Schwefelsäure mit Hilfe von Wärme leicht in einfachere, weniger sauerstoffhaltige Verbindungen sich zerlegt (siehe Erkl. 125), wobei der Sauerstoff, wie bei dem Experiment 11 gezeigt ist, als Gas entweicht und aufgefangen wird, während die neu entstandenen chemischen Körper grösstenteils im Entwicklungsgefässe zurückgehalten werden (siehe Erkl. 126).

Frage 38. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Sauerstoff nach der Methode durch Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen mittels chemischer Einwirkung aufeinander ohne Anwendung von Wärme zeigen?

Erkl. 127. Wasserstoffsuperoxyd, wie es zu nebenstehendem Experiment verwendet wird, fabriziert unter anderen *Carl Raspe* in Berlin (Sophienstrasse). Ausführliches über dasselbe wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 128. Der durch Figur 18 dargestellte Apparat, welcher zur Ausführung des Experiments 11 dient, besteht aus:

1). dem Entwicklungsgefäss A (siehe Erkl. 129),
2). Einfülltrichter T mit Abschlussventil V,
3). der ∾ förmig gebogenen Gasleitungsröhre B,

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung reinen Sauerstoffs nach der Methode durch Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen mittels chemischer Einwirkung aufeinander ohne Anwendung von Wärme kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 12. Man nehme circa 200 Gramm 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 (siehe Erkl. 127), giesse dasselbe in die Glasflasche des durch die Figur 18 dargestellten und in den Erkl. 128 und 129 näher beschriebenen Apparats, füge 100 Gramm verdünnte Schwefelsäure (siehe die Erkl. 3 und 130) hinzu und schliesse den Apparat mit dem doppelt durchbohrten Kaut-

4). der pneumatischen Wanne W (s. Erkl. 95),
5). dem Auffanggefäss C.

Erkl. 129. Das Entwicklungsgefäss A, siehe Figur 18, besteht:

1). aus dem mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenen cylinderförmigen Glasgefäss A,

2). aus dem mit einem eingeschliffenen Glasstab V versehenen Trichter T, einem sogen. Tropftrichter, welcher durch den durchbohrten Stopfen eingeschoben und durch eine mittels Gummischlauch verbundene in eine Spitze auslaufende gebogene Glasröhre r verlängert ist.

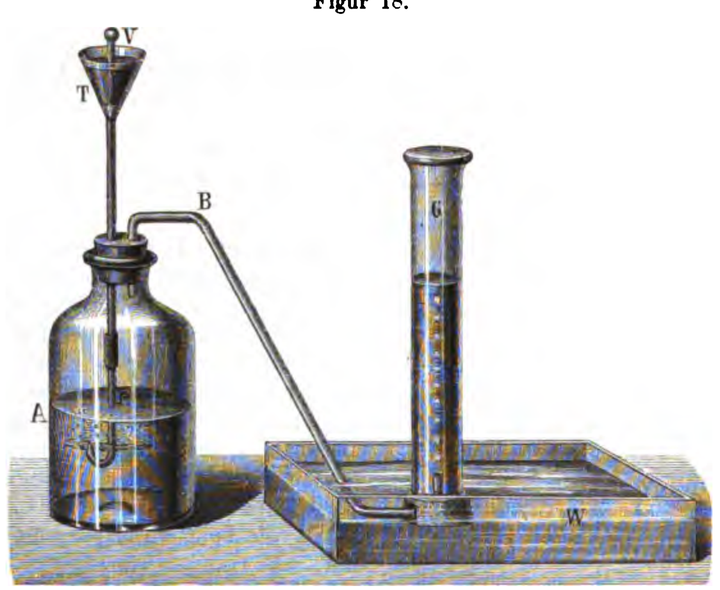
Erkl. 130. Verdünnte Schwefelsäure kann man sich durch vermischen von einem Teil konzentrierter Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser darstellen (siehe Erkl. 3 und Experiment 1).

Erkl. 131. Das übermangansaure Kalium $KMnO_4$ erzeugt, an die Hände etc. gebracht, braune Flecken, welche aber sofort wieder verschwinden, wenn man dieselben mit etwas verdünnter Schwefel- oder Salzsäure betupft und dann ein Körnchen sogen. Kleesalz darauf bringt und mit Wasser abspült. Ausführliches über übermangansaures Kalium etc. wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 132. Das Experiment gilt als beendet, d. h. eine weitere Sauerstoffentwicklung findet nicht mehr statt, wenn das Gemisch sich nach einiger Zeit nicht mehr entfärbt (siehe die Erkl. 135 und 136).

schukstopfen, in welchem ein sogen. Tropftrichter (siehe Erkl. 129) und eine ⌐ gebogene Glasröhre (Gasleitungsröhre) eingesteckt sind und verbinde das letztere, wie in der Figur 18 gezeigt ist, mit der pneumatischen Wanne. Nimmt man hierauf 190 Gramm einer Lösung von übermangansaurem Kalium, $KMnO_4$,

Figur 18.



welche man sich vorher dargestellt hat (siehe Erkl. 133), giesst dieselbe auf den sogen. Tropftrichter T des Apparats (siehe Erkl. 129) und lässt man durch Heben und Senken des in dem Tropftrichter befindlichen Glasstabs V die übermangansaure Kaliumlösung allmählich und langsam zu der Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure hineinfliessen (siehe Erkl. 134), so macht man die Wahrnehmung, dass an der Berührungsstelle der verschieden gefärbten Flüssigkeiten (siehe Erkl. 135) eine Entwicklung von Gas, welches reiner Sauerstoff ist, in Form reiner Luftblasen stattfindet, welche sich durch die ganze Flüssigkeit hindurch unter gleichzeitiger Vermischung der Flüssigkeiten fortpflanzt und in dem Masse fortdauert, als neue übermangansaure Kaliumlösung einfliesst. Gleichzeitig macht man auch die Wahrnehmung, dass in dem Auffanggefäss G der pneumatischen Wanne W der entwickelte Sauerstoff in Gestalt grösserer Luftblasen aufsteigt, und das Gefäss allmählich anfüllt (siehe die Erkl. 136—138).

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis** und **portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

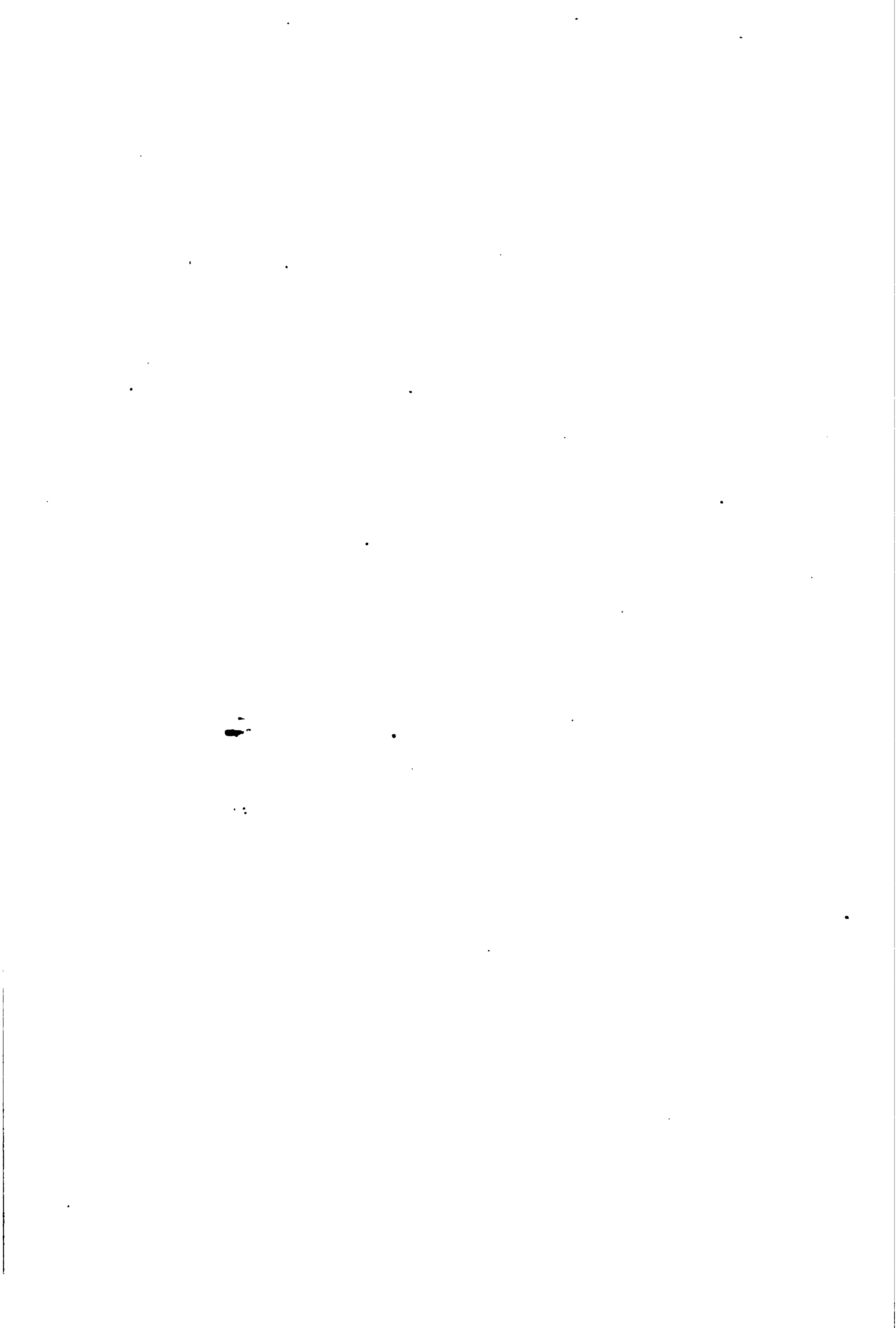
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

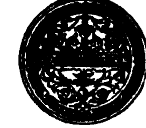


272. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. von Heft 265. — Seite 33—48.
Mit 7 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 265. — Seite 33—48. Mit 7 Figuren.

Inhalt: Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Sauerstoffs; Fortsetzung. – Ueber die Eigenschaften des Sauerstoffs im allgemeinen.

Stuttgart 1886.

Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln **angeordnet** — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 133. Die zu dem Experiment 12 erforderliche Lösung von übermangansaurem Kalium ($KMnO_4$), welche eine schöne violettrote Farbe besitzt, stellt man sich dar, indem man 12 Gramm reines kristallisiertes übermangansaures Kalium und 180 Gramm reines (destilliertes) Wasser in einem Glas- oder Porzellangefäss zusammenmischt und von Zeit zu Zeit mit einem Glas- oder Porzellanstab umrührt. Die Lösung kann durch Erwärmen beschleunigt werden (siehe Erkl. 131).

Erkl. 134. Das Einfliessenlassen der übermangansauren Kaliumlösung zu dem Wasserstoffsuperoxydgemisch muss bei dem Experiment 12 aus dem Grund allmählich erfolgen, weil sonst die Entwicklung des Sauerstoffgases zu stürmisch wird.

Erkl. 135. In dem Masse, als die violettgefärbte Lösung von übermangansaurem Kalium mit der Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure in Berührung kommt, findet die Zersetzung der Körper unter Entwicklung von Sauerstoff statt. Da nun keiner der dabei entstehenden neuen Körper eine Farbe hat, so wird die übermangansaure Kaliumlösung in dem Gemisch erst rosenrot und nach der vollständigen Zersetzung farblos.

Frage 39. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 12?

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 12 besteht darin, dass die beiden Lösungen, welche bestehen aus Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, $H_2O_2 + H_2SO_4$, und aus übermangansaurem Kalium und Wasser, $KMnO_4 + H_2O$, durch einfache Berührung bezw. Mischung miteinander, ohne Anwendung von Wärme, sich gegenseitig zersetzen, indem sich neue und einfachere chemische Körper mit geringerem Sauerstoffgehalt bilden, wodurch ein Teil Sauerstoff unverbunden bleibt und in Form kleiner Gasblasen entweicht und aufgefangen wird (siehe die Erkl. 136—138).

Erkl. 136. Die chemische Zersetzung der sauerstoffreichen Verbindungen Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2), das an und für sich schon leicht in Wasser (H_2O) und Sauerstoff (O) zerfällt, und übermangansaures Kalium ($KMnO_4$) erfolgt unter Mitwirkung der Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme sehr regelmässig. Die dabei neu entstehenden farblosen chemischen Körper sind:
1). schwefelsaures Mangan ($MnSO_4$),
2). schwefelsaures Kalium (K_2SO_4),
3). Wasser (H_2O) und
4). Sauerstoff (O).
Ausführliches über diese Körper wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 137. Die bei dem Experiment 12 entstehenden und in der Erkl. 136 benannten Körper 1). und 2). sind nicht flüchtig und bleiben in der Lösung im Entwicklungsgefäss zurück.

Erkl. 138. Aus dem im Experiment 12 angewandten Wasserstoffsuperoxyd und übermangansauren Kalium etc. erhält man circa 4 Liter reinen Sauerstoff.

Frage 40. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Sauerstoff nach der Methode des Zersetzens sauerstoffreicher Verbindungen durch den elektrischen Strom zeigen?

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung von reinem Sauerstoff nach der Methode der Zersetzung sauerstoff-

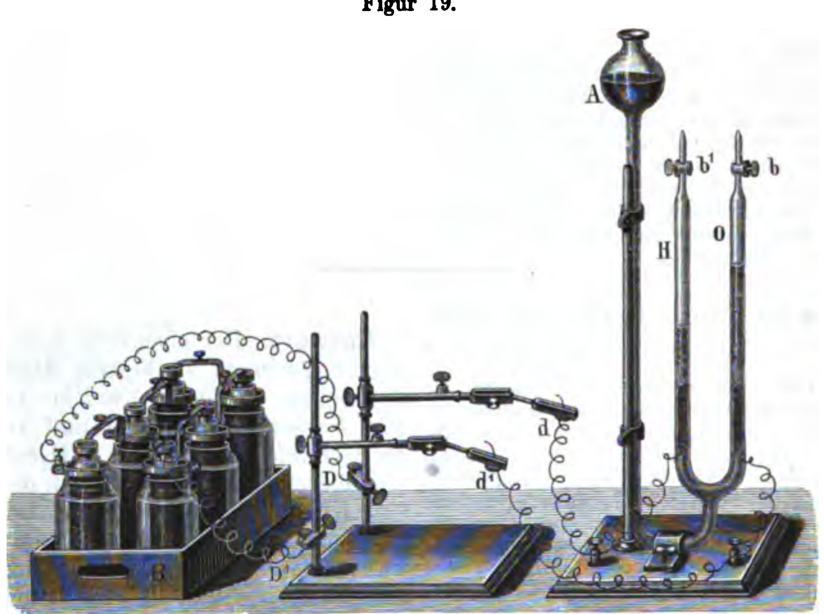
Erkl. 139. Das Wort „elektrisch" kommt von dem griech. ἤλεκτρον (electron), der Bernstein (siehe Erkl. 140). Man hat nämlich an dem fossilen Harz eines vorweltlichen Baumes (Pinītes succinīfer), dem Bernstein, zuerst elektrische Erscheinungen wahrgenommen.

Erkl. 140. Das Wort „elektrolytisch" kommt von dem griechischen (ἠλεκτρολυτικός) ἤλεκτρον (electron) (siehe Erkl. 139) und λυτικός (lytikós), zum Lösen geschikt, und bedeutet eine Auflösung oder eine Zersetzung eines chemischen Körpers mittels der strömenden Elektricität bezw. elektrischer Wirkung.

reicher Verbindungen mittels des elektrischen Stroms der sogen. elektrolytischen Methode (siehe die Erkl. 139—141) kann man unter anderm durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 13. Man stelle sich eine Mischung dar aus circa 1 Raumteil (Volumen) reiner konzentrierter Schwefelsäure und 3 Raumteilen reinem Wasser (siehe die Erkl. 3, 5 u. 142 und Experiment 1), fülle mit derselben den durch die Fig. 19 dargestellten und in der Erkl. 143 näher beschriebenen Apparat,


Figur 19.



Erkl. 141. Ausführliches über die Elektrolyse findet man in denjenigen Lehrbüchern der Kleyerschen Encyklopädie, welche über die elektrischen Erscheinungen und Wirkungen handeln.

Erkl. 142. Der Zusatz von Schwefelsäure zum Wasser bezweckt in erster Linie, die geringere Leitungsfähigkeit des reinen Wassers für Elektricität zu vermehren (siehe Erkl. 141).

Erkl. 143. Der durch die Figur 19 dargestellte Apparat, welcher unter anderm zur Gewinnung von Sauerstoff auf elektrolytischem Wege dient (siehe Erkl. 144), besteht aus:

1). der an einem Stativ befestigten und aus drei untereinander in Verbindung stehenden (kommunicierenden) Glasröhren AHO zusammengesetzten sogen. dreischenkligen Röhre, von welchen

indem man, nach Offenstellung der Glashahnen b und b¹ so lange von der Mischung aus Schwefelsäure und Wasser in die Glaskugel A giesst, bis die Röhren H und O bis zur Spitze vollkommen gefüllt sind und dadurch alle atmosphärische Luft aus den Röhren verdrängt ist und schliesse die Hahnen b und b¹.

Verbindet man nun hierauf die Leitungsdrähte D und D¹ der galvanischen Batterie (siehe Erkl. 148) mit den in die Glasröhren H und O eingeschmolzenen Leitungsdrähten d und d¹, so macht man die Wahrnehmung, dass an den in den Glasröhren H und O befindlichen und mit den Leitungsdrähten d und d¹ verbundenen Platinblechstreifen (siehe Erkl. 145) eine Entwicklung von Gas stattfindet, welches in Form kleiner Luft-

a). der grössere Schenkel A zu einer kugelförmigen Oeffnung erweitert ist, und

b). die beiden etwas kleineren Schenkel H und O in mit den Glashahnen b und b¹ versehenen Spitzen endigen und zwei Platinblechstreifen (siehe Erkl. 145), die sogen. Elektroden (siehe Erkl. 147) einschliessen, die mittels eingeschmolzener Platindrähte nach aussen verbunden sind;

2). einer aus mehreren Elementen zusammengesetzten galvanischen Batterie B (siehe die Erkl. 148—150).

Erkl. 144. Der englische Physiker *Faraday* nannte die Zersetzung chemischer Körper mittels der sogen. Kontaktelektricität (siehe Erkl. 149) „Elektrolyse" (siehe Erkl. 141), die durch Elektricität zerlegbaren Körper „Elektrolyte", die elektrolytisch ausgeschiedenen Bestandteile nach dem griech. „(τὰ) ἰοντα" (iónta) „Jonen, die Gehenden", und zwar den zur positiven Elektrode gehenden elektro-negativen Bestandteil nach dem griech. „(τὸ) ανιόν" (anión) „Anion, das Hinaufgehende" und den zur negativen Elektrode gehenden elektro-positiven Bestandteil nach dem griech. „(τό) κατιόν" (katión) „Kation, das Hinabgehende".

Erkl. 145. Das Metall Platin ist als Elektrode (siehe Erkl. 147) besonders geeignet, indem es in diesem Falle weder durch die Schwefelsäure der Mischung, noch durch den elektrischen Strom zersetzt wird. Ausführliches über das Platin wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 146. Diejenigen Stellen, wo ein galvanischer Strom ein- oder austritt, nennt man Elektroden oder Pole (siehe Erkl. 147).

Erkl. 147. Das Wort „Elektrode" ist aus dem Wort Elektricität (siehe Erkl. 140) und dem griech. ἡ ὁδός (hae hodos), der Weg, zusammengesetzt.

Erkl. 148. Unter einer galvanischen Batterie versteht man die Zusammenstellung und Verbindung mehrerer galvanischer Elemente (siehe Erkl. 149) zu einem einzigen verstärkend und zusammenwirkenden Apparat.

Erkl. 149. Unter einem galvanischen Element, nach dem Erfinder der Kontaktelektricität *Galvani* (1792 Professor der Medizin zu Bologna) benannt, versteht man die Zusammenstellung von zwei elektrisch verschiedenen Metallplatten in einer oder in zwei verschiedenen, sich dann aber berührenden Flüssigkeiten. Ausführliches über galvanische Elemente findet man in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie, welches über die Kontaktelektricität handelt.

Erkl. 150. Ueber die elektrolytische Zersetzung chemischer Körper durch die sogen.

blasen aufsteigt und allmählich den oberen Raum der Glasröhren O und H, unter Verdrängung der Flüssigkeit nach der Glaskugel A, füllt.

Untersucht man, wie in dem späteren Abschnitt gesagt wird, die in den beiden Röhren O und H angesammelten Gase, so wird man finden, dass sich in der Röhre O Sauerstoffgas und in der Röhre H Wasserstoffgas angesammelt hat (siehe Erkl. 150).

Reibungselektricität findet man ausführliches in Kleyers Lehrbuch der Reibungselektricität.

Erkl. 151. Bei genauer Betrachtung der in den Röhren O und H bei Ausführung des Experiments 13 entstehenden Gasvolumen beobachtet man, dass genau zweimal soviel an Raumteilen Wasserstoff als Sauerstoff auftreten. Es bestätigt dieses Experiment daher zugleich, dass 2 Atome Wasserstoff zweimal so gross sind als 1 Atom Sauerstoff, und dass das Wasser H_2O aus 2 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff zusammengesetzt ist (siehe Erkl. 46). Ausführliches hierüber findet man in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von W. Steffen, welches über die „allgemeine oder theoretische Chemie" handelt.

Frage 41. Worin besteht der Vorgang bei dem Experiment 13?

Antwort. Der Vorgang bei dem Experiment 13 besteht darin, dass die chemische Verbindung des Sauerstoffs = O mit dem Wasserstoff = H welche durch das Wasser = H_2O dargestellt wird, durch die dieselbe durchströmende Elektricität in jene elementaren Bestandteile Sauerstoff = O und Wasserstoff = H zerlegt wird (siehe Erkl. 151), wobei sich der Sauerstoff in der Röhre O (siehe Fig. 19) über dem sogen. positiven Pole und der Wasserstoff = H in der Röhre H über dem negativen Pole ansammeln und Sauerstoff gewonnen wird (siehe die Erkl. 152—155).

Erkl. 152. Wasserstoff = H und Sauerstoff = O verbinden sich miteinander zu dem chemischen Körper Wasser = H_2O nach ihren Atomgewichten H = 1 und O = 16 (siehe Erkl. 71, Antwort auf Frage 22 und Beispiel 8). Es zerfallen daher bei der Zersetzung 18 Gewichtsteile Wasser = H_2O in HH + O = 2 Gewichtsteile H und 16 Gewichtsteile O. Die Menge des Sauerstoffs, welche durch die elektrolytische Zersetzung (siehe die Erkl. 140 und 144) des Wassers gewonnen wird, beträgt daher immer für je 18 Gewichtsteile Wasser = 16 Gewichtsteile Sauerstoff und hängt mithin von der Ausdehnung des Versuchs ab (siehe Erkl. 154).

Erkl. 153. Der auf elektrolytischem Wege gewonnene Sauerstoff enthält immer kleine Mengen Ozon (siehe Erkl. 81).

Erkl. 154. Die Anwendung der Elektricität zur Gewinnung von Sauerstoff aus Wasser ist bis jetzt praktisch oder technisch noch nicht eingeführt, da die Erregung elektrischer Ströme zur Zeit noch kostspielig ist. Man kann aber jetzt schon mit Bestimmtheit annehmen, dass in nicht ferner Zeit die Elektricität auch für diesen chemischen Prozess in grossem Massstabe dienstbar gemacht wird, wodurch aus einem billigen, unerschöpflichen und überall reichlich vorhandenen Material grosse Mengen Sauerstoff (und gleichzeitig Wasserstoff) in bequemer Weise gewonnen werden könnten, was für die Gesamtindustrie einen unschätzbaren Vorteil haben würde.

Erkl. 155. Die Trennung und Ansammlung der elementaren Bestandteile des Wassers (Sauerstoff und Wasserstoff) bei Experiment 13 kann man unter anderm durch folgende Hypothese (siehe Erkl. 156) erklären:

In den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen wird durch den dem Wasser zugeführten elektrischen Strom verschiedene Elektricität erregt, und zwar in den Wasserstoffatomen positive und in den Sauerstoffatomen negative Elektricität, infolgedessen die Elementaratome des Wassers von den in den Röhren H und O befindlichen Elektroden oder Polen (siehe Erkl. 147) auch verschieden angezogen werden. Diese elektrische Anziehungskraft überwindet nun diejenige Kraft (chemische Affinität, siehe Erkl. 25), welche die Atome in der chemischen Verbindung zusammenhält, und reisst die Wasserstoff- und Sauerstoffatome von einander.

Aehnlich nun, wie der Pol eines feststehenden Magnets den ungleichnamigen Pol eines ihm genäherten beweglichen Magnets anzieht und den gleichnamigen abstösst, zieht bei dem Experiment 13 die feststehende positive Elektrode, die sogen. Anode (siehe Erkl. 157), nämlich die in der Glasröhre O befindliche Elektrode, die aus der Verbindung mit Wasserstoff losgelösten negativ elektrischen Sauerstoffatome an und stösst die positiv elektrischen Wasserstoffatome ab; gleichzeitig zieht in analoger Weise die negative Elektrode, die sogen. Kathode (siehe Erkl. 158), nämlich die in der Glasröhre H befindliche Elektrode, die aus der Verbindung mit dem negativ elektrisch gewordenen Sauerstoff losgelösten positiv elektrisch gewordenen Wasserstoffatome an und stösst die negativ gewordenen Sauerstoffatome ab. Hierdurch werden auch die getrennten Elementaratome an den Elektroden so lange festgehalten, bis die Mengen der angesammelten Atome zu kleinen Luftbläschen angewachsen sind und diese sich durch das Bestreben, in dem Wasser, als spezifisch leichter, aufzusteigen, losreissen und allmählich unter Verdrängen des Wassers die oberen Röhrenteile O und H anfüllen.

Erkl. 156. Das Wort „Hypothese" kommt von dem griech. *ὑπόϑεσις* (Hypothĕsis) und heisst: aufgestellte Ansicht etc.

Erkl. 157. Das Wort „Anode" kommt von dem griech. *ἀνά* (ana), auf, hinauf, und *ὁδός*, Weg, und bezeichnet das Ende des positiven Pols oder den Hinaufweg.

Erkl. 158. Das Wort „Kathode" kommt von dem griech. *κατά* (kata), herab, hernieder, und *ὁδός*, Weg, und bezeichnet das Ende des negativen Pols oder den Hinabweg.

Frage 42. Durch welche Experimente kann man die Darstellung oder Gewinnung von Sauerstoff nach der Methode der mechanischen oder physikalischen Trennung des Sauerstoffs von dem Gemenge mit Stickstoff aus der atmosphärischen Luft zeigen?

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung von Sauerstoff (siehe Erkl. 166) nach der Methode der mechanischen oder physikalischen Trennung des

Erkl. 159. Die Methode der Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft durch Trennung mittels Wasser wird nach dem Erfinder *Mallet* die „Malletsche Methode“ genannt.

Erkl. 160. Der durch nebenstehendes Experiment 14 gewonnene Sauerstoff ist nicht rein und enthält noch 5—10 % Stickstoff.

Erkl. 161. Das Wort „Absorption“ kommt von dem latein. absorbere = verschlingen und bezeichnet eine erfolgte Aufnahme oder Auflösung von Gasen durch einen flüssigen oder festen Körper.

Erkl. 162. Das Manometer [von dem griech. μανός (manos), dünn, und μέτρον (metron), das Mass] ist ein Instrument, mit welchem man den Druck der Gase nach dem Druck der atmosphärischen Luft = dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe misst. Ausführliches über das Manometer etc. findet man in Kleyers Lehrbuch, welches über Physik bezw. über Mechanik handelt.

Erkl. 163. Die Rührvorrichtung bezweckt, die innigere Vermischung der Luft mit Wasser zu ermöglichen, wodurch eine raschere Sättigung des Wassers mit Luft erreicht wird.

Erkl. 164. Unter einer doppeltwirkenden Luftpumpe versteht man eine Luftpumpe, welche bei jedem Hube Luft in ein Gefäss einpresst oder heraussaugt (siehe auch Erkl. 171).

Erkl. 165. Das nebenstehend beschriebene Experiment 14 zur Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft mittels Absorption des Sauerstoffs (siehe Erkl. 161) durch Wasser lässt sich sehr bequem in einem Mineralwasserapparat darstellen, wie dieselben fast überall zur Darstellung künstlicher Mineralwasser im Gebrauch sind. Man hat dann nur die Gaswaschgefässe und den Kohlensäureentwicklungscylinder derselben durch die entsprechenden Hahnen abzusperren und im übrigen wie in Experiment 14 beschrieben zu verfahren.

Erkl. 166. Die Methode der Gewinnung von Sauerstoff durch Dialyse der Luft ist von *Margis* eingeführt worden und wird nach ihrem Erfinder die „Margissche Methode“ der Sauerstoffgewinnung genannt.

Erkl. 167. Das Wort „Dialyse“ kommt von dem griech. διά (dia), durch, und λύω (lyo), ich mache los, befreie, und bezeichnet das Verfahren, flüssige oder gasförmige Körper durch dünne Membranen (siehe Erkl. 168), wie Kautschukhäutchen, Blasen, Pergamentpapier etc. etc., dadurch zu trennen, dass einzelne Körper langsamer oder fast gar nicht hindurchdringen, während andre leicht oder

Sauerstoffs von dem Gemenge mit Stickstoff aus der atmosphärischen Luft kann man durch folgende Experimente zeigen:

a). Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff mittels Wasser bezw. mittels Absorption durch Wasser (siehe die Erkl. 159 und 161).

Experiment 14. Man fülle einen circa 300 Liter fassenden aus Kupfer hergestellten starken, auf seine Festigkeit geprüften und mit einem Manometer (siehe Erkl. 162) versehenen Cylinder, in dessen Innerem sich eine Rührvorrichtung angebracht befindet (siehe Erkl. 163), mit 200 Liter Wasser und verbinde denselben mittels einer starken Metallröhre mit einer doppeltwirkenden Luftpumpe (siehe Erkl. 164). Hierauf pumpe man unter beständigem Rühren atmosphärische Luft in das Wasser des Cylinders und zwar so lange, bis dasselbe bei 10 Atmosphären Druck vollkommen gesättigt ist, d. h. so lange, bis das Manometer, auch nachdem das Rührwerk längere Zeit in Bewegung gehalten worden ist, nicht mehr unter 10 Atmosphären Druck herabgeht.

Alsdann öffne man ganz wenig einen an dem oberen Cylinderteil befindlichen Hahnen und lasse in ganz schwachem Strom solange Luft abblasen, bis das Manometer nur noch 7 Atmosphären Druck anzeigt. Man wiederhole nun, nachdem der Apparat wieder geschlossen ist, von neuem das Einpumpen von atmosphärischer Luft unter beständigem Rühren und setze dieses solange fort, bis das Manometer wieder auf 10 Atmosphären Druck heraufgegangen ist und verfahre dann wieder, wie vorher geschehen ist.

Nachdem man diese Manipulationen circa 8mal wiederholt hat, enthält der Cylinder teils zusammengepresst im wasserleeren Teil desselben und teils im Wasser aufgelöst, d. h. absorbiert, ziemlich reinen Sauerstoff (siehe die Erkl. 160 und 161).

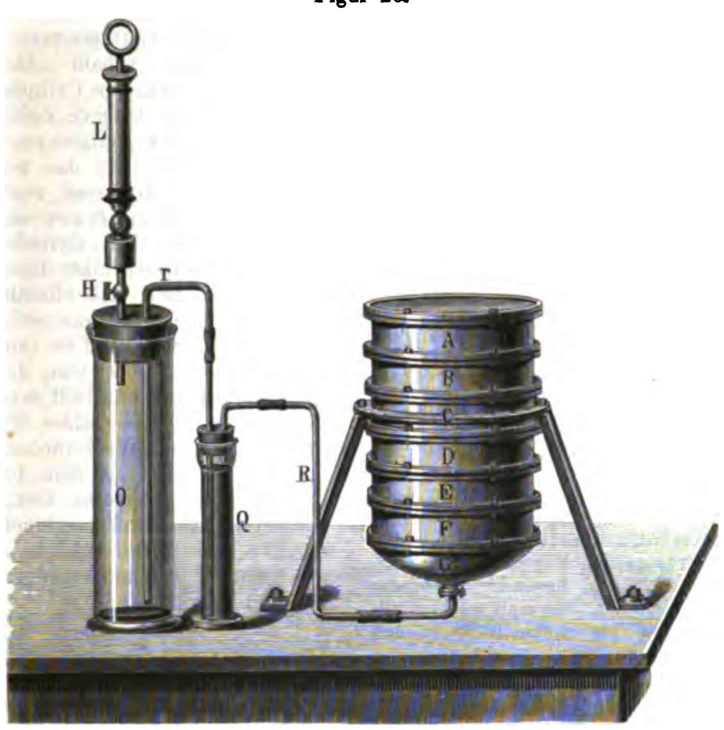
b). Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff mittels einer Kautschukmembrane bezw. mittels Dialyse der Luft (siehe die Erkl. 166—169).

Experiment 15. Man stelle einen mehrteiligen sogen. Gasdialysator (siehe Erkl. 167) zusammen, indem man, wie in Fig. 20 dargestellt und in Erkl. 170 näher angegeben ist, die gut aufeinanderpassenden, dichten, mit je 2 Taffetscheiben, zwischen welchen sich eine dünne Kautschukmembrane befindet,

rascher durch die feinen Poren der Membranen hindurchwandern. Ausführliches über Dialyse findet man unter anderm in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von W. Steffen, welches über die analytische Chemie (dialytische Analysis) handelt.

überspannten Metallcylinder A, B, C, D, E, F und G trommelförmig aufeinandersetzt und dicht zusammenschraubt (siehe Fig. 20 und Erkl. 170) und verbinde dann das an dem Dialysator G befindliche Metallrohr mit dem mit Quecksilber gefüllten und mit doppelt-

Figur 20.



Erkl. 168. Das Wort „Membrane" kommt von dem latein. mēmbrānă = die Haut und bezeichnet einen dünnen biegsamen Körper.

Erkl. 169. Der nach dem Margisschen Verfahren gewonnene Sauerstoff ist wie der bei dem Malletschen Verfahren (siehe Experiment 14 und Erkl. 160) gewonnene Sauerstoff nicht rein, sondern enthält noch circa 5 bis 10 % Stickstoff. Er hat daher ebenfalls nur eine technische Bedeutung.

Erkl. 170. Die vollkommen dichten Metallcylinder A, B, C, D, E, F und G haben gut abgedrehte, vorspringende und mit Schraubenlöchern versehene Ränder.

Die Kautschukmembranen werden, um ein leichtes Zerreissen zu verhüten, zwischen feine Taffetscheiben gelegt.

Das Einspannen der Membranen auf bezw. zwischen die Cylinder erfolgt in der Weise, dass zur Herstellung vollkommener Dich-

durchbohrtem Kautschukstopfen versehenen Glasgefäss Q (siehe Erkl. 175) mittels der Röhre R mit gutem Gummischlauch fest und dicht. Man schliesse hierauf auch den Glascylinder O mit einem ebenfalls doppelt durchbohrten Kautschukstopfen und verbinde nun mit der Röhre R den Cylinder O mit dem Quecksilbergefäss Q und setze, wie in Fig. 20 gezeigt ist, die Luftpumpe L auf den Cylinder O auf (siehe Erkl. 171).

Erzeugt man nun, nachdem der in Fig. 20 dargestellte Apparat in allen seinen Verbindungen geschlossen (siehe Erkl. 175) und der Verbindungshahn H der Luftpumpe L offengestellt ist, mittels der Luftpumpe L durch Heraussaugen von Luft, in dem Cylinder O eine Luftverdünnung, so nimmt man wahr, dass ein Teil, welcher überwiegend aus Sauerstoff besteht, der mit Gewalt, infolge des atmosphärischen Luftdrucks (siehe Erkl.

tigkeit zwischen Metall und Taffet dünne Gummiringe gelegt werden, und die Cylinderränder, welche mit aufgelegten starken Metallringen verstärkt werden, durch Schrauben fest zusammengeschraubt werden.

Erkl. 171. Ueber die Konstruktion einer Luftpumpe findet man ausführliches in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie, welches über Physik bezw. Mechanik handelt.

Erkl. 172. Ausführliches über den von der Atmosphäre auf die Wände eines geschlossenen Gefässes, aus welchem der grösste Teil der Luft herausgesaugt ist, ausgeübten Druck findet man in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie, welches über Physik handelt.

Erkl. 173. Das Wort „Poren“ kommt von dem griech. *πόρος* (póros), *πόροι* (póroi) und heisst „kleine Oeffnungen“.

Erkl. 174. Man öffne nach etwa 24 Stunden den Hahnen H vorsichtig ein wenig und beobachte, ob aus dem Cylinder O Quecksilber durch die Röhre r in das Gefäss Q (siehe Erkl. 174) hinübersteigen will. Ist letzteres nicht der Fall, so ist der Cylinder O mit Sauerstoff vollständig erfüllt.

Erkl. 175. Das in den Apparat eingeschaltete Gefäss Q mit Quecksilber hat nur den Zweck, den Verlauf des Experiments beobachten zu können, und besonders, ob der Apparat überall dicht ist, was man an dem allmählichen Eintreten des Quecksilbers in den Cylinder O beobachten kann.

Erkl. 176. Nachdem der Apparat einige Zeit benutzt worden ist, haben sich in den Dialysatoren grössere Mengen Stickstoff angesammelt, welche einer reichlicheren Sauerstoffdurchwanderung schliesslich hinderlich werden. Lässt man den Apparat wieder eine Zeitlang ausser Gebrauch, so teilt sich der Stickstoff der umgebenden Atmosphäre mit und der Apparat funktioniert wieder wie zuvor.

172) gegen die Membranen der Dialysatoren gepressten Luft, die feinsten Poren (siehe Erkl. 173) der Kautschukmembranen durchdringend und durch die Röhre R hindurchgehend das mit Quecksilber gefüllte Gefäss Q erreicht und, indem dann das darin befindliche Quecksilber in den Cylinder O durch die eintauchende Röhre r hinübergedrückt wird, in den Cylinder O gelangt und darin die ausgepumpte Luft ersetzt.

Saugt man nun, sobald alles Quecksilber aus dem Gefäss Q in den Cylinder O herübergedrückt ist, was längere Zeit dauert, von neuem mittels der Luftpumpe L nach dem Öffnen des Hahnen H, das noch durch in den Röhren und Gefässen vorhandene und mit noch nicht dialysiert gewesener Luft vermischte Gas aus dem Cylinder O wieder heraus und schliesst man dann wieder den Hahnen H, so füllt sich allmählich der Cylinder O von neuem mit Gas, welches nunmehr ziemlich reiner Sauerstoff ist (siehe die Erkl. 169 und 174). Ersetzt man den Cylinder O durch einen andern und füllt man das Quecksilber wieder in das Gefäss Q zurück, so kann man durch Wiederholung des Auspumpens der Luft aus dem Cylinder O in obenbeschriebener Weise fortgesetzt neue Quantitäten Sauerstoff gewinnen (siehe die Erkl. 176 und 185), welchen man, wie in dem folgenden Abschnitt gesagt ist, prüfen kann (siehe Erkl. 169).

Frage 43. Worin besteht der Vorgang bei dem Experiment 14?

Antwort. Der Vorgang bei dem Experiment 14 besteht darin, dass von dem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, aus welchem die Atmosphäre zusammengesetzt ist:

1). Wasser den Sauerstoff leichter und in grösseren Mengen als Stickstoff auflöst oder absorbiert (siehe die Erkl. 161 und 177).

Erkl. 177. Bei einem Barometerstand von 760 mm und bei einer Temperatur von 0° werden vom Wasser aufgelöst:

Sauerstoff	= 0,041	Volumina
Stickstoff	= 0,020	„
Atmosphärische Luft	= 0,025	„

Erkl. 178. Die atmosphärische Luft, welche aus $^1/_5$ Sauerstoff und $^4/_5$ Stickstoff be-

steht (siehe Erkl. 85), wird vom Wasser im Verhältnis von mehr als 1/3 Sauerstoff und 2/3 Stickstoff schon durch gewöhnliche Berührung absorbiert.

Erkl. 179. In dem gleichen Masse, als der Druck erhöht wird, erhöht sich auch die Menge des Sauerstoffs, welche absorbiert wird, so dass bei 2, 3, 4 etc. Atmosphären Druck 2, 3, 4 etc. mal soviel Volumen Gas als bei 1 Atmosphäre Druck absorbiert werden.

Erkl. 180. Die Verminderung der Temperatur erhöht die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten bedeutend.

Erkl. 181. Je mehr das Wasser mit sauerstoffreichem Gas gesättigt wird, je mehr wird der schwerlöslichere Stickstoff aus seiner Lösung im Wasser verdrängt oder an der Lösung im Wasser verhindert bezw. vom Sauerstoff getrennt.

2). Wasser unter erhöhtem Druck bedeutend mehr Sauerstoff auflöst, welcher bei Verminderung des Drucks wieder entweicht und dann gewonnen wird (siehe die Erkl. 178—180).

3). Wasser, das in ihm wiederholt zur Absorption (siehe Erkl. 161) gebrachte und infolgedessen immer sauerstoffreicher gewordene Gasgemeng mehr und mehr vom Stickstoff befreit und dadurch den Sauerstoff fast vollständig reinigt (siehe Erkl. 181).

Frage 44. Worin besteht der Vorgang bei dem Experiment 15?

Antwort. Der Vorgang bei dem Experiment 15 besteht darin, dass die ausserhalb des durch die Fig. 20 dargestellten Apparats vorhandene atmosphärische Luft, welche aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff besteht, in den Cylinder O, aus welchem der grösste Teil der Luft durch die Luftpumpe L herausgesaugt ist, einzudringen sucht und dabei, da eine durchdringliche Stelle im Apparat sonst nicht vorhanden ist, die Kautschukmembrane der Dialysatoren A, B, C, D, E, F und G, gegen welche sie mit ziemlicher Gewalt gepresst wird, durchwandern muss. Da nun Sauerstoff leichter und schneller als Stickstoff eine Kautschukmembrane (siehe Erkl. 182) durchdringt bezw. die Sauerstoffmolekule (siehe Antwort auf die Frage 20) schneller von der Kautschukmembrane durch die Poren hindurchgelassen werden, so trennen sich dieselben immer mehr und mehr von den Stickstoffmolekulen, mit welchen sie das ursprüngliche Gemenge gebildet hatten, ab und strömen allmählich in den luftverdünnten Raum des Cylinders O hinein, während die Stickstoffmolekule grösstenteils von den Membranen zurückgehalten werden (siehe die Erkl. 185 und 186).

Erkl. 182. Der Erfinder der Methode, Sauerstoff mittels Dialyse aus der atmosphärischen Luft zu gewinnen, *Margis*, hat grössere über Eisengestelle aufgespannte Taffetsäcke, welche er mit Kautschuklösungen (siehe Erkl. 183) getränkt hatte, als Dialysatoren benutzt und ein Gas erhalten, welches aus dem ersten Dialysator mit einem Sauerstoffgehalt von 40 %, aus dem zweiten Dialysator mit einem Sauerstoffgehalt von 60 %, aus dem dritten Dialysator mit einem Sauerstoffgehalt von 80 % und aus dem vierten Dialysator mit einem Sauerstoffgehalt von 95 % Sauerstoff ausgetreten sein soll.

Erkl. 183. Eine Kautschuklösung zum Tränken von Taffet behufs Verwendung als Dialysatormembrane kann man sich darstellen durch Einweichen von 45 Gewichtsteilen gereinigtem Naturkautschuk in einer Mischung von 400 Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff, 20 Gewichtsteilen wasserfreiem (absolutem) Alkohol und 40 Gewichtsteilen wasserfreiem (rektifiziertem) Aether (siehe Erkl. 184).

Erkl. 184. Die in der Erkl. 183 angeführten Materialien sind, mit Ausnahme des Kautschuks, leicht entzündbar. Man verwahre daher das Gemisch gut verstopft und mit verbundenem Kork sorgfältig vor der Nähe von Feuer. Ausführliches über die Herstellung von Kautschukmembranen und Lösung wird in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von W. Steffen gesagt, welches

über die Chemie und chemische Technologie des Guttaperchas, des Kautschuks etc. handelt.

Erkl. 185. Da ein Gas, welches nur 50 % freien Sauerstoff beigemengt enthält, in der Industrie bereits vielfach verwendet werden kann, wie zu Gebläsen bei Schmelzprozessen schwer schmelzbarer Körper, z. B. in den Tiegel- und Hochofengiessereien, und zur Erzielung eines intensiven Erglühens und guter Verbrennung bei Beleuchtungszwecken etc. etc., so hat die Methode der Gewinnung des Sauerstoffs aus der Atmosphäre immerhin Wichtigkeit und vielleicht eine grosse Zukunft.

Erkl. 186. Eine Darstellung von Sauerstoff durch Zersetzung von Kohlensäuregas durch grüne Pflanzenteile kann man auf folgende Weise ausführen:

Man stopft eine gewöhnliche Weinflasche von weissem Glas voll mit grünen Blättern, giesst dieselbe circa $^5/_6$ voll mit gewöhnlichem Selterswasser, verschliesst dieselbe und stellt sie in direktes Sonnenlicht. Hält man nach 1 bis 2 Stunden einen glimmenden Holzspahn in den oberen Teil der Flasche, so entzündet sich derselbe und brennt lebhaft, indem sich in dem oberen Flaschenteil Sauerstoffgas angesammelt hat, welches von grünen Pflanzenteilen mit Hilfe des Sonnenlichts ausgeschieden worden ist. Ausführliches hierüber findet man in einem späteren Abschnitt.

---

3). Ueber die Eigenschaften des Sauerstoffs oder des Oxygens im allgemeinen.

Frage 45. Welche besondere Eigenschaften hat der Sauerstoff im allgemeinen?

Antwort. Der Sauerstoff (siehe Erkl. 187) hat im allgemeinen unter anderen folgende Eigenschaften:

1). Er ist unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Lufttemperatur gasförmig (siehe Erkl. 195) und lässt sich als solcher durch keinen der fünf Sinne direkt wahrnehmen, indem er weder Farbe noch Geruch oder Geschmack besitzt (siehe Experiment 16 und Erkl. 193).

2). Er ist schwerer als Luft und Wasserstoffgas (siehe die Erkl. 188 und 189).

3). Er lässt sich mit Hülfe von Kälte durch starken Druck zu einer Flüssigkeit zusammenpressen oder verdichten (siehe Experiment 17 und die Erkl. 194 bis 204).

4). Er ist zwar für sich allein nicht

Erkl. 187. Der Sauerstoff (O) ist ein chemisches Element, indem man bis heute noch nicht vermocht hat, ihn in andere Stoffe oder Bestandteile zu zerlegen.

Erkl. 188. Der Sauerstoff ist

1). 1,108 mal schwerer als atmosphärische Luft und

2). 16,0 mal schwerer als Wasserstoff.

ad 1). ist das spezifische Gewicht auf Luft und ad 2). ist das spezifische Gewicht auf Wasserstoff bezogen.

Die Zahl 16 bezeichnet gleichzeitig das sog. Volumengewicht des Sauerstoffs. Dieselbe ist dem Atomgewichte gleich (siehe Antwort auf Frage 22). Ausführliches über die Volumengewichte der Elemente wird in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie von

W. Steffen gesagt, welches über die allgemeine oder theoretische Chemie handelt.

Erkl. 189. 1000 cbc Sauerstoffgas, bei 0° Celsius Temperatur und einem Barometerstand von 760 mm gemessen, wiegen 1,4336 Gramm.

Erkl. 190. Man kann sich durch folgenden rohen Versuch davon überzeugen, dass Sauerstoffgas schwerer als Luft ist:
Man verbinde mit dem Metallrohr R des durch die Figur 15 dargestellten und in der Erkl. 99 näher beschriebenen, mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers mittels Gummischlauch eine Thonpfeife, tauche dieselbe in Seifenwasser ein und erzeuge durch langsames Ausströmen des Sauerstoffs Seifenblasen. Bringt man dieselben durch geeignete Bewegung in die Luft, so wird man beobachten, dass dieselben nicht in die Höhe steigen, sondern zur Erde niedersinken.

Erkl. 191. Man hüte sich, längere Zeit reines Sauerstoffgas einzuatmen, da unter gewissen Gesundheitszuständen, wie unter anderm bei Lungen- oder Brustkrankheiten, die Einwirkung gefährlich ist und z. B. Blutungen veranlassen kann. In geringeren Mengen eingeatmet erzeugt der Sauerstoff ein angenehmes Gefühl des Leichtseins und der Wärme etc.

Erkl. 192. Da das Sauerstoffgas zum Leben bezw. zum Atmen unentbehrlich ist, hat man dasselbe früher auch Lebensluft genannt. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

brennbar (siehe Erkl. 205) unterhält und steigert aber die Verbrennung unter grosser Wärmeentwicklung, ist also eines der wesentlichsten und unentbehrlichsten Mittel, um eine Verbrennung überhaupt zu stande kommen zu lassen (siehe Experiment 18 und Erkl. 205).

5). Entzündete, zum Glühen erhitzte oder nur glimmende Körper wie z. B. glimmendes Holz, glühendes Eisen, entzündeter Phosphor, brennender Schwefel etc. etc. brennen in reinem Sauerstoffgas hellleuchtend und lebhaft mit grossem Lichtglanz (siehe Experiment 19—22).

6). Er geht mit allen chemischen Elementen, Fluor ausgenommen, meist leicht chemische Verbindungen ein wie z. B. mit Natriummetall etc. etc. (siehe Experiment 23).

7). Er wirkt, kürzere Zeit in nicht allzugrosser Menge (siehe Erkl. 191) eingeathmet, auf den tierischen Organismus anregend und nicht giftig etc. etc. (siehe Erkl. 192).

Frage 46. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass reines Sauerstoffgas weder Farbe noch Geruch oder Geschmack besitzt?

Antwort. Man kann durch folgendes Experiment zeigen, dass reines Sauerstoffgas weder Farbe noch Geruch oder Geschmack besitzt.

Experiment 16. Nimmt man zwei in Form und Grösse gleiche und aus hellem farblosem Glas hergestellte Glascylinder und füllt den einen derselben, wie in den Experimenten 9—12 etc. dargethan ist, mit reinem Sauerstoffgas und stellt den andern mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder daneben, so wird man die Wahrnehmung machen, dass weder eine Farbe noch ein Unterschied in derselben an dem Inhalt der beiden Glascylinder sichtbar ist. Ebenso wird man durch Riechen etc. irgend welche Verschiedenheit unter den beiden Gasen nicht erkennen (siehe Erkl. 193).

Erkl. 193. Der Sauerstoff kommt noch in einer andern Form, als sog. „Ozon“ (siehe Erkl. 81) vor, in welcher er einen eigentümlichen Geruch hat. Ausführliches über das Ozon wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Frage 47. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass sich Sauerstoffgas unter Mitwirkung von Kälte durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet oder verflüssigt?

Erkl. 194. Die in dem Experiment 18 beschriebene Verflüssigung von Sauerstoff wurde von *Cailletet* in Paris ausgeführt.

Erkl. 195. Früher nahm man an, dass der Sauerstoff ein permanentes Gas sei, d. h. ein Gas, welches unter jedem Druck und bei jeder Temperatur den gasförmigen Aggregatzustand beibehalte (siehe die Erkl. 26 u. 196). Diese Ansicht hat sich aber als irrig erwiesen (siehe Experiment 17), indem sich der Sauerstoff durch Druck kondensieren, d. h. in den flüssigen Aggregatzustand überführen lässt (siehe Erkl. 197).

Erkl. 196. Das Wort „permanent“ kommt von dem latein. „permanēre“ und heisst „verbleibend, verharrend“.

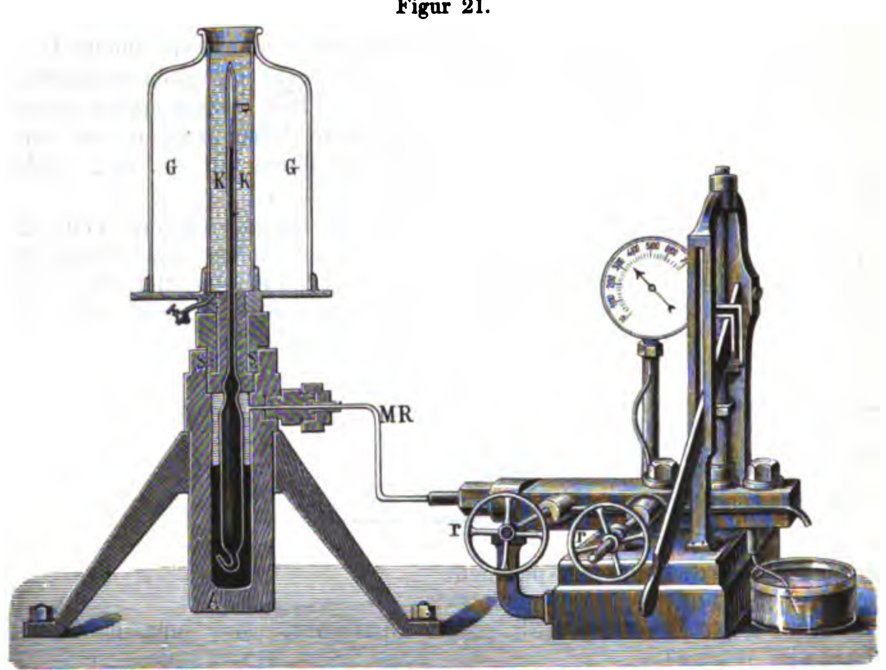
Erkl. 197. Das Wort „kondensieren“ kommt von dem latein. condenso, condensāre = verdichten, zusammenpressen und heisst verdichten.

Erkl. 198. Der durch die Figur 21 dargestellte und unter anderm zur Ausführung des

Antwort. Man kann durch folgendes Experiment zeigen, dass sich Sauerstoffgas unter Mitwirkung von Kälte durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet oder verflüssigt (s. Erkl. 194).

Experiment 17. Man füllt die starke Glasröhre P des durch die Figur 21 dargestellten und in der Erkl. 198 näher be-


Figur 21.



schriebenen Apparats, siehe auch Fig. 22, mit reinem Sauerstoffgas (siehe Erkl. 199) und bringe dieselbe in den zum Teil mit Quecksilber angefüllten Stahlcylinder A unter der Vorsicht, dieselbe solange verschlossen zu halten, bis das untere mit der Einfüllöffnung versehene Ende in das Quecksilber des Stahlcylinders A eingetaucht ist, und schraubt dieselbe hierauf in den Stahlcylinder A ein.

Man füllt hierauf den Cylinder K K mit Eis, stülpt denselben über die Röhre P, schraubt das Ganze mittels des Schraubengewindes S S fest zusammen und befestigt darüber die Schutzglocke G G.

Man verbindet hierauf die hydraulische Presse (siehe Erkl. 203) mittels der Metall-

nebenstehenden Experiments 17 dienende Apparat besteht im wesentlichen aus:

1). einem durch ein starkes eisernes Gestell befestigten Stahlgehäuse A, welches wiederum aus zwei Teilen besteht, die durch das Schraubengewinde SS zusammengehalten werden und wovon der untere Teil mit Quecksilber gefüllt ist;

2). einer zur Aufnahme und Verdichtung des Sauerstoffs dienenden und in der Figur 22 besonders dargestellten Glasröhre P, welche in einer mit Schraubengewinde versehenen Metallhülse befestigt ist;

3). einem über den oberen Teil der Röhre P befestigten Glascylinder KK zur Aufnahme der Kältemischung;

4). einem über den Glascylinder KK befestigten Schutzmantel GG zur Verhinderung des Umherspringens von Glassplittern bei einer etwaigen Explosion der Glasröhre P und des Glascylinders KK; und

5). einer stark gebauten hydraulischen Presse, in deren grosser Wasserröhre zwei mit schraubbaren Kolben versehene Cylinder seitlich einmünden, durch welche mittels Drehens der Räder rr der Wasserdruck langsam erhöht werden kann und welche durch die Röhre MR mit dem Quecksilber des Stahlcylinders A in Verbindung steht und den Druck auf das Quecksilber abgibt, wodurch letzteres den Sauerstoff vor sich her treibend in die Röhre P hineinpresst.

Erkl. 199. Das Einfüllen des Sauerstoffgases in die Röhre P, siehe Figur 22, geschieht folgendermassen:

Man befestigt an dem offenen gebogenen Ende der Röhre P ein Stück Gummischlauch, füllt durch denselben mittels eines Trichters die Röhre P mit Quecksilber und lässt letzteres, indem man die Röhre in ein mit reinem Sauerstoffgas gefülltes Gefäss hineinhält, wieder herausfliessen.

Erkl. 200. Befindet sich der Sauerstoff einmal in dem flüssigen Aggregatzustand (siehe Erkl. 26), in welchem er eine leicht bewegliche helle Flüssigkeit darstellt, so behält er denselben bei einer Temperatur von — 136° Celsius unter einem Druck von nur 22 Atmosphären noch bei.

Erkl. 201. Der verdiente Physiker *Raoul Pictet* in Genf hat 1877 in einer starken Glasröhre eingeschlossenen Sauerstoff bei einer Kälte von — 144° Celsius unter einem Druck von 320 Atmosphären zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet.

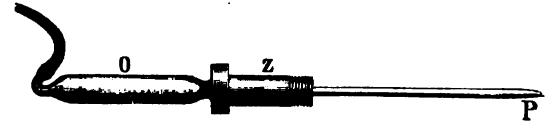
Erkl. 202. *Wroblewski* und *Olszewski* haben in neuerer Zeit die Verflüssigung des Sauerstoffgases schon bei einer Temperatur von — 125° Celsius erreicht.

Erkl. 203. Ausführliches über die Einrichtung einer hydraulischen Presse und die röhre MR mit dem Stahlcylinder A und presst mittels der hydraulischen Presse durch Pumpen solange Wasser auf das Quecksilber in dem Stahlcylinder A, bis dasselbe in die mit Sauerstoff gefüllte Glasröhre P hineingedrückt ist und denselben nach der Spitze der Glasröhre P hin zusammengepresst hat.

Verstärkt man den Druck auf das Quecksilber in dem Stahlcylinder A vorsichtig durch Einschrauben der Cylinderkolben rr in den mit Wasser gefüllten Cylinder der hydraulischen Presse, so nimmt man wahr, dass das Quecksilber in der Röhre P das Sauerstoffgas auf einen kaum merklichen Raum zusammenpresst.

Vermindert man nun plötzlich ein wenig den Druck (siehe Erkl. 204) durch kurzes Zurückdrehen eines der Räder r, so bilden sich in der Spitze der Glasröhre P feine Nebel und bei gewandter Operation zum Teil kleine Tröpfchen wasserheller Flüssigkeit, welches kondensierter oder verflüssigter Sauerstoff ist (siehe die Erkl. 195, 200—202).

Figur 22.



Fortpflanzung des Drucks in geschlossenen Gefässen durch Wasser findet man in demjenigen Lehrbuch der Kleyerschen Encyklopädie, welches über Physik bezw. Mechanik handelt.

Erkl. 204. Durch die Verminderung des Drucks wird eine ziemlich rasche Ausdehnung des zusammengepressten Sauerstoffs in der Glasröhre P ermöglicht, wodurch eine rasche und grosse Abkühlung (Kälteerzeugung) des Sauerstoffs hervorgerufen wird, was die Verflüssigung desselben erleichtert. Ausführliches über das Entstehen von Kälte durch die rasche Druckverminderung bei zusammengepressten Gasen findet man in dem Lehrbuch der Physik.

Anmerkung 11. Dem Experimentierenden wird empfohlen, bei jeder Ausführung einer Verbrennung von Körpern in reinem Sauerstoffgas, die Augen durch eine dunkelgraue Brille zu schützen, indem das intensive Licht, welches bei den Verbrennungen in reinem Sauerstoffgas sich entwickelt, die Augen blendet und daher auf dieselbe häufig nachteilig wirkt.

Frage 48. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass der reine Sauerstoff für sich allein nicht brennbar ist, sondern die Verbrennung nur unterhält und beschleunigt?

Erkl. 205 Ausführliches über die durch Sauerstoffgas bei der Verbrennung bewirkte Hitzesteigerung wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 206. Der Sauerstoff wurde nach der zuerst von dem Arzt *Becher* († 1682) aufgestellten und dann von dem Professor der Medizin in Halle, *S. E. Stahl* (geb. zu Anspach 1660 und † als königl. Leibarzt in Berlin 1734) vervollständigten Theorie, der sogen. „phlogistischen Theorie“, dephlogistisierte Luft benannt. In dieser Theorie ist angenommen worden, dass in jedem Körper ein Brennstoff, das sog. „Phlogiston“ [von dem griech. φλογιστόν (phlogiston), der Brennstoff, das Verbrannte, und φλογίζω (phlogizo), ich setze in Brand] enthalten sei, welcher bei jeder Verbrennung entweiche. Da man nun gefunden hatte, dass Sauerstoff für sich allein nicht mehr brenne, vermutete man, dass sein „Phlogiston“ bereits ausgetrieben sei und nannte ihn dann dephlogistisierte, d. h. vom Phlogiston oder Brennstoff befreite Luft.

Antwort. Man kann durch folgendes Experiment zeigen, dass der reine Sauerstoff für sich allein nicht brennbar ist, sondern die Verbrennung nur unterhält und beschleunigt.

Experiment 18. Man nimmt den durch die Fig. 15 dargestellten und in der Erklärung 98 näher beschriebenen mit reinem Sauerstoff gefüllten Gasometer, giesse auf den Trichter T Wasser und öffnet hierauf die Hahnen H und H^1.

Bringt man nun an die Spitze der Metallröhre R, aus welcher, infolge Drucks des durch den Trichter T in den Gasometer einfliessenden Wassers, Sauerstoffgas herausströmt, einen glimmenden Körper, z. B. einen glimmenden Holzspan, so nimmt man wahr, dass derselbe in dem Sauerstoffstrom lebhafter brennt und aufflammt, dabei aber das ausströmende Sauerstoffgas nicht zu entzünden vermag, indem nach dem Entfernen des brennenden Holzspans, ein Brennen des Sauerstoffgases nicht stattfindet (siehe die Erkl. 205—207).

Frage 49. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass glimmendes Holz in reinem Sauerstoffgas rasch und mit hellleuchtender Flamme brennt?

Erkl. 207. Die Eigenschaft, dass z. B. ein glimmender Holzsphahn in einer sauerstoffreichen Luft, d. h. einem Gase, welches über-

Antwort. Man kann durch folgendes Experiment zeigen, dass glimmendes Holz in reinem Sauerstoffgas rasch und mit hellleuchtender Flamme brennt.

wiegend aus Sauerstoff besteht, hellleuchtend brennt, benutzt man auch, um die Gegenwart reicher Sauerstoffmengen in Gasen festzustellen.

Figur 23.



Erkl. 208. Das Wort „intensiv“ kommt von dem latein. īntēnsē = ausserordentlich und heisst sehr stark, ausserordentlich stark.

Erkl. 209. Bei der Verbrennung von Holz geht der Sauerstoff besonders mit dem Kohlenstoff, dem Hauptbestandteil des Holzes eine chemische Verbindung ein. Der aus Kohlenstoff und Sauerstoff entstehende gasförmige Körper ist Kohlensäureanhydrit (CO_2) $C + O_2 = CO_2$, welcher die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Experiment 19. Nimmt man einen mit Sauerstoffgas gefüllten Glascylinder (siehe Experiment 9 etc.) und reicht in denselben wie in Figur 23 gezeigt ist, während man den Verschluss von dem Gefäss entfernt, einen angekohlten glimmenden Holzstab hinein, so brennt derselbe sofort hellleuchtend und strahlend und erlischt wieder, d. h. er glimmt nur noch spärlich wie zuvor, sobald der ihn umgebende Sauerstoff verbraucht ist (siehe Erkl. 209).

Reicht man dann nun wieder den glimmenden Holzstab tiefer in den Cylinder hinein, wo sich noch ein Teil unverbrauchtes Sauerstoffgas befindet, so wiederholt sich die intensive Verbrennung wieder von neuem (siehe die Erkl. 207 und 209).

Frage 50. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass Eisen in reinem Sauerstoffgas mit hellleuchtender und strahlender Flamme brennt?

Figur 24.



Antwort. Dass Eisen in reinem Sauerstoffgas mit hellleuchtender und strahlender Flamme brennt, kann man durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 20. Man nehme ein Stück Eisendraht oder Uhrfeder, mache daraus eine Spirale (siehe die Erkl. 210 bis 212), befestige dieselbe an einem auf ein mit Sauerstoffgas gefülltes Glasgefäss passenden Deckel, siehe Figur 24, und klemme am unteren Ende der Eisenspirale ein Stück Feuerschwamm ein.

Entzündet man nun den Feuerschwamm und bringt die Eisenspirale, wie in Fig. 24 dargestellt ist, in das mit Sauerstoffgas gefüllte Glasgefäss hinein, so wird man die Wahrnehmung machen, dass vorerst der

Erkl. 210. Bei der Ausführung des nebenstehenden Experiments thut man gut, den Boden des Gefässes mit Sand zu bedecken, da das durch die entstehende intensive Hitze zum Teil schmelzende Eisen abtropft und dann den Boden der Flasche zersprengt.

Erkl. 211. Eine Eisenspirale, wie dieselbe zu Experiment 20 benutzt wird, kann man sich auf folgende Weise darstellen:

Man wickelt ein Stück Eisendraht (oder schmale Uhrfeder), welches man durch Glühen im Feuer vorher weich und geschmeidig gemacht hat, um eine Glasröhre oder einen sonstigen runden Gegenstand und zieht dasselbe dann einfach auseinander.

Erkl. 212. Man kann auch ein Stück Kupferdraht oder Magnesiumdraht etc. verwenden. Verwendet man Magnesiumdraht, so verbrennt derselbe mit blendend weisser Flamme und hinterlässt als Rückstand ein weisses Pulver, welches die Verbindung des Magnesiummetalls mit Sauerstoff $Mg + O = MgO$ (Magnesiumoxyd) darstellt.

Erkl. 213. Bei der Verbrennung von Eisen in reinem Sauerstoffgas bildet sich Eisenoxydoxydul Fe_3O_4, indem sich

$$Fe_3 + O_4$$
(Eisen + Sauerstoff)

zu Fe_3O_4 verbinden. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

glimmende Feuerschwamm in intensives Brennen gerät und dabei das Ende der Eisenspirale zum Glühen erhitzt, hierauf dann letztere sich plötzlich entzündet und unter Funkensprühen hellstrahlend im Sauerstoffgas verbrennt (siehe auch die Erkl. 212 u. 213).

Frage 51. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas mit hellleuchtender und strahlender Flamme brennt?

Erkl. 214. Zu dem nebenstehenden Experiment 21 verwendet man aus dem Grund zur Unterlage ein Stück Kreide, weil letztere der intensiven Hitze, welche durch die Verbrennung von Phosphor im Sauerstoffgas entsteht, am besten widersteht.

Erkl. 215. Da Phosphor †! (P) ein sehr giftiger Körper ist, so gehe man sehr vorsichtig mit ihm um. Man sei auch darauf bedacht, dass man den Phosphor mit blossen Händen und besonders mit Fingern, welche verletzt sind, nicht anfasst. Ausserdem entzündet sich, wie in einem späteren Abschnitt gesagt wird, der Phosphor in trockenem Zustande an der Luft leicht von selbst und besonders leicht bei der Berührung mit warmen Händen, aus welchem Grunde er auch unter Wasser aufbewahrt werden muss.

Erkl. 216. Hat man sich Brandwunden durch Phosphor zugezogen, so bepinsele man

Antwort. Man kann durch folgendes Experiment zeigen, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas mit hellleuchtender und strahlender Flamme brennt.


Figur 25.



Experiment 21. Man stecke ein Stück Draht durch einen auf ein mit Sauerstoffgas gefülltes Glasgefäss passenden Deckel, befestige daran, wie in Fig. 25 dargestellt ist, durch

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

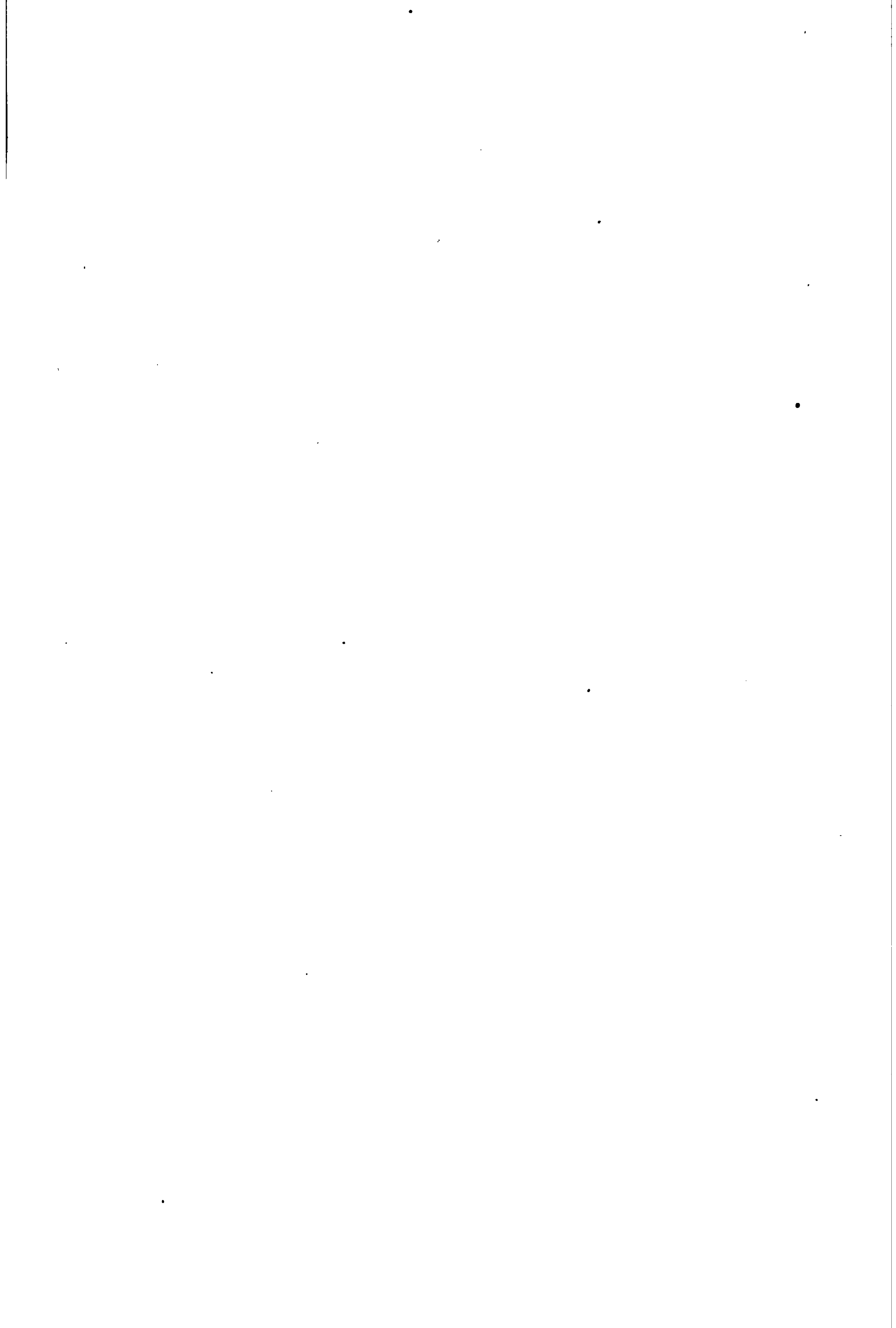
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



273. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. von Heft 272. — Seite 49—64.
Mit 9 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen** der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken-** u. **Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar-** u. **Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung v. Heft 272. — Seite 49—64. Mit 9 Figuren.

Inhalt: Elementar- oder Experimental-Chemie. Ueber die Eigenschaften des Sauerstoffs (Fortsetzung). — Ueber die Verwertung und Entdeckung des Sauerstoffs. — Ueber den sogen. aktiven oder verdichteten Sauerstoff, das „Ozon." Ueber das Vorkommen, die Darstellung, die Bildungsweise und die Eigenschaften des sogen. aktiven oder verdichten Sauerstoffs, des „Ozons", im allgemeinen.

Stuttgart 1886.
Verlag von Julius Maier.

—— Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte. ——
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

☛ Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266 kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

schleunigst die Wunde mit einer Lösung von 1 Teil Höllenstein und 9 Teilen Wasser oder mit Chlorkalklösung. Hat man aber Phosphordämpfe, welche sehr giftig wirken, eingeatmet, so giesse man schleunigst auf eine warme Eisenplatte oder in eine erwärmte Schale Terpentinöl oder Citronenöl, welchem etwas Spiritus (Weingeist) hinzugefügt ist, und atme die entstehenden Dämpfe ein.

Erkl. 217. Der Phosphor (P) verbindet sich nach der Formel:

$$P_2 + O_5 = P_2O_5$$

mit dem Sauerstoff (O) zu Phosphorsäureanhydrit (P_2O_5), welches die Wände des Glasgefässes mit weissen Flocken beschlägt, vorausgesetzt, dass sowohl das Gefäss als das verwendete Sauerstoffgas und der Phosphor vollkommen trocken gewesen sind. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 218. Eine prachtvolle lichtausstrahlende Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff kann man wie folgt hervorbringen:

Man schmilzt in einem eisernen oder sonst feuerfesten Gefäss mittels starker Hitze Salpeter und giesst denselben in eine kegelförmige Metallform, welche in der Mitte einen Metalldorn von dem Umfang einer Phosphorstange hat.

Steckt man nun in die Oeffnung des so erhaltenen Salpeterkegels eine der Tiefe des Kegelloches entsprechende abgetrocknete Phosphorstange und entzündet dieselbe mit einem warmen Draht oder einem an einen langen Draht befestigten Feuerschwamm, so verbrennt der Phosphor mit dem Salpeter mit einem meilenweit sichtbaren hellstrahlenden Licht.

Der brennende Phosphor zersetzt beständig Salpeter, wobei eine grosse Menge Sauerstoffgas frei wird, welches die Verbrennung des Phosphors intensiv steigert.

Die vorerwähnte Lichterzeugung durch Verbrennen von Phosphor in einem Salpeterkegel kann man für Signalfeuer, als äusserst bequem und praktisch, sehr empfehlen, indem das derartig erzeugte Licht mit geeigneten Spiegeln auf einen weit entfernten Ort reflektiert werden kann, wodurch dieser scharf und hell beleuchtet wird.

Umwinden ein Stück ausgehöhlter Kreide (siehe Erkl. 214), lege dann ein Stückchen Phosphor (siehe Erkl. 215) in die löffelförmig ausgehöhlte Kreide, halte den Draht mit dem Phosphor durch Aufsetzen des Deckels in das Gefäss mit Sauerstoff, siehe Fig. 25, und bringe sofort den Phosphor in Berührung mit einem in der andern Hand bereitgehaltenen und in einer Spiritusflamme erwärmten Stück Draht.

Der Phosphor wird sich sofort entzünden und unter einem dem elektrischen Licht an Glanz und Intensität gleichkommenden weissen Licht in dem Sauerstoff rasch verbrennen (siehe die Erkl. 215—218).

Frage 52. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass Schwefel in reinem Sauerstoffgas rasch, mit schön blauer und leuchtender Flamme brennt?

Antwort. Dass Schwefel in reinem Sauerstoffgas rasch, mit schön blauer und leuchtender Flamme brennt, kann man durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 22. Steckt man, wie in dem vorhergehenden Experiment 21 bereits angegeben und durch die Fig. 26 dargestellt

Erkl. 219. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 22 nimmt man Schwefelschnitt oder Fassbrand (siehe Erkl. 220), weil reiner Schwefel bröcklich ist und sich nicht gut befestigen lässt. Ausserdem würde auch reiner Schwefel alsbald schmelzen und auf den Boden des Gefässes herabfliessen (siehe Erkl. 210).

Erkl. 220. Schwefelschnitt, auch Fassbrand genannt, weil derselbe zum Ausbrennen der Weinfässer gebraucht wird, stellt man dar, indem man ganz grobe weitmaschige Leinwand durch geschmolzenen Schwefel zieht.

Erkl. 221. Bei dem Experiment 22 verbindet sich der Schwefel (S) mit dem Sauerstoff (O) zu Schwefligsäureanhydrit (SO_2) nach der Formel:

$$S + O_2 = SO_2$$

Das Gefäss enthält nach der Verbrennung des Schwefels Schwefligsäureanhydritgas. Ausführliches hierüber wird in einem spätern Abschnitt gesagt.

ist, einen Eisendraht, an dessen einem Ende ein Stück Schwefelschnitt (Fassbrand, siehe Erkl. 220) befestigt ist, durch einen auf ein

Figur 26.



mit Sauerstoffgas gefülltes Glasgefäss passenden Deckel, entzündet dann den Schwefel und bringt den brennenden Schwefelschnitt in das Sauerstoffgas des Gefässes, siehe Fig. 26, so verbrennt der Schwefel in dem Sauerstoffgas mit schöner blauer, hell leuchtender Flamme (siehe Erkl. 221).

Frage 53. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass der Sauerstoff mit andern chemischen Elementen leicht chemische Verbindungen eingeht?

Figur 27.



Erkl. 222. Das Natrium (Na) ist ein weicher metallglänzender Körper, welcher unter Petroleum aufbewahrt werden muss, da er sich an der Luft bald oxydiert, indem er sich mit Sauerstoff verbindet und sich in Feuchtigkeit oder mit Wasser zusammengebracht entzündet. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 223. Das Natrium verbindet sich mit dem Sauerstoff nach der Formel $Na_2 + O = Na_2O$ (Natriumoxyd). Ausführliches darüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Antwort. Dass der Sauerstoff mit andern chemischen Elementen leicht chemische Verbindungen eingeht, kann man durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 23. Befestigt man z. B. ein Stück Natriummetall (Na) (siehe Erkl. 222) durch Plattdrücken an einem Stück Metalldraht, welcher in einer durchbohrten Glasplatte eingekittet oder durch einen Kork hindurchgesteckt ist, und bringt man das Natriummetall, wie in Fig. 27 dargestellt ist, in das mit Sauerstoffgas gefüllte Glasgefäss, siehe Fig. 27, schliesst hiernach das Gefäss durch Bestreichen des Gefässrandes mit Fett und festes Aufdrücken der Glasplatte, bezw. durch festes Einsetzen des Korkstopfens, so nimmt man wahr, dass nach wenigen Stunden das Stück Natriummetall an Umfang zunimmt und dabei seine Form verändert, siehe Fig. 27, indem sich der Sauerstoff mit dem Natrium zu Natriumoxyd verbindet (siehe Erkl. 223).

Hält man das festverschlossene Gefäss mit dem Natrium umgekehrt unter Wasser und entfernt vorsichtig den Verschluss, so wird man beobachten, dass der Sauerstoff zum grösseren Teil in dem Gefäss verschwunden ist, d. h. sich mit dem Natriummetall verbunden hat, indem das Wasser mit ziem-

licher Gewalt in das Innere des Gefässes hineingetrieben wird, um den von dem Sauerstoff vorher eingenommenen Raum auszufüllen (siehe Erkl. 224).

Erkl. 224. Das Rosten des Eisens und aller Metalle, das Sauerwerden von Speisen und Getränken, die Zerstörung aller Körper, sei es durch Verbrennung, Fäulnis oder durch Verwesung, alles Entstehen und Vergehen organischer Wesen überhaupt sind Folgen der Einwirkung des Sauerstoffs oder können wenigstens ohne Sauerstoff nicht zu stande kommen. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

---

4). Ueber die Verwertung des Sauerstoffs (Oxygens) im allgemeinen.

Frage 54. Was kann man über die Verwertung des reinen Sauerstoffs im allgemeinen aussagen und worin besteht bis jetzt seine hauptsächlichste Verwertung?

Antwort. Ueber die Verwertung des reinen Sauerstoffs kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Der reine Sauerstoff findet, obschon er einen wesentlichen Bestandteil unzählbarer Körper ausmacht, der Kostspieligkeit seiner Darstellung halber, immer noch nur eine beschränkte Verwertung.

Die hauptsächlichste Verwertung des Sauerstoffs besteht bis jetzt darin, dass man ihn verwendet:

1). in der Metallurgie (siehe Erkl. 225), und zwar ganz besonders zur Erzielung eines höheren Hitzegrades bei dem Schmelzen schwer schmelzbarer Metalle, wie z. B. des Platins, des Goldes etc. (siehe die Experimente 24 und 25);

2). bei dem zur Fabrikation künstlicher Edelsteine erforderlichen Schmelzen schwer schmelzbarer Glasflüsse (siehe Erkl. 226);

3). zu Beleuchtungszwecken, wie z. B. zur Erzeugung von Licht durch Glühen von Kreide- oder Kalkspitzen mittels einer durch Sauertoff- und Leuchtgas gespeisten Flamme (siehe Erkl. 227);

4). zu Einatmungen zum Zwecke der Heilung von Asthma und Phthisis (siehe Erkl. 228);

5). zur Verbesserung der Luft in Versammlungslokalen und in Taucherglocken (siehe Erkl. 229);

6). zur Förderung des Hefenwachstums bei der Presshefenfabrikation, u. a. m. (siehe die Erkl. 230, 234 und 235).

Als Mittel zur Erzielung einer inten-

Erkl. 225. Das Wort „Metallurgie" kommt von dem griech. μεταλλουργεῖν (metallurgein) = Metalle herausarbeiten, und bezeichnet die Ausbringung (Gewinnung) und Schmelzung der Metalle.

Erkl. 226. Ausführliches hierüber findet man in denjenigen Lehrbüchern dieser Encyklopädie, welche über Chemie und chemische Technologie des Glases bezw. des Emails handeln.

Erkl. 227. Ueber die Anwendung des Sauerstoffs zu Beleuchtungszwecken wird in einem späteren Abschnitt ausführliches gesagt.

Erkl. 228. In der Medizin hat man mit mehr oder weniger gutem Erfolg Sauerstoff angewandt:

a). Zu Einatmungen bei Vergiftungen infolge Einatmung von Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Schwefelwasserstoffgas; bei Asphyxie (Scheintod) nach Erstickungsfällen, wie nach Strangulation, Erhängen, Ertrinken, Einatmung giftiger Dämpfe, nach Chloroformierungen etc. etc.

b). Zur Wundbehandlung im allgemeinen in Frankreich in der Chirurgie, und zwar in der Weise, dass man das erkrankte Glied in muffähnliche Kautschukhüllen, die beständig mit Sauerstoff gefüllt gehalten werden und innen offen sind, einschliesst.

Erkl. 229. Die Zuführung von Sauerstoffgas in Versammlungslokale dürfte wohl kaum auf die Dauer die Zuführung frischer und Abführung verbrauchter Luft ersetzen, indem das zugeführte Sauerstoffgas nur im stande ist, vor dem Ersticken längere Zeit zu bewahren, aber nicht ausreicht, an Stelle vollständiger Lufterneuerung den längeren Aufenthalt in einem überfüllten Lokal erträglicher zu machen. Hingegen ist seine Verwendung zur Verbesserung der Luft in Taucherglocken in den Fällen, wo die Zufuhr genügender Quantitäten frischer Luft schwierig ist, eher verständlich.

Erkl. 230. Dr. *Brefeld* führt der Maische, worin Hefenpilze ausgesät sind, Sauerstoffgas zu, wodurch die rasche Vermehrung und das Wachstum der Hefenpilze bedeutend gefördert wird. Ausführliches hierüber findet man in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie, welches über die Chemie und chemische Technologie der Hefe handelt.

siveren Verbrennung, bezw. einer grösseren Hitze wird er entweder mittels Gebläse in die Flamme oder das Feuer eines bereits brennenden Heizmaterials eingeblasen oder mit anderen an der Luft brennbaren Gasen vermischt direkt verbrannt (siehe die Experimente 24 und 25 und die Erkl. 234 und 235).

Frage 55. Auf welche Weise kann man die Verwertung des Sauerstoffs zum Schmelzen schwer schmelzbarer Metalle experimentell zeigen?

Erkl. 231. Der bei Ausführung des Experiments 24 gebrauchte und durch die Fig. 28 dargestellte Gasometer (siehe die Erkl. 98 und 99) besteht aus folgenden zwei Hauptteilen:

Figur 28.



1). dem grösseren Blechcylinder G, und
2). dem kleineren Blechcylinder, dem sog. Trichtergefäss T.

Das Trichtergefäss T ist mittels zweier Träger und der Röhren l und t auf dem Cylinder G befestigt. Die mit einem Hahnen versehene Röhre l bezweckt, beim Füllen des Gasometers mit Wasser der atmosphärischen Luft Abzug zu gestatten. Die ebenfalls mit einem Hahnen versehene Röhre t, welche bis zum Boden des Cylinders G reicht, dient zum Einlassen des

Antwort. Die Verwertung des Sauerstoffs zum Schmelzen schwer schmelzbarer Metalle kann man unter anderem durch folgende Experimente zeigen:

Experiment 24. Man fülle, wie in der Erkl. 99 bereits angegeben ist, den durch die Fig. 28 dargestellten und in der Erkl. 231 näher beschriebenen Gasometer mit Sauerstoffgas und stelle, nachdem man zur Erzielung des nötigen Drucks Wasser auf das Trichtergefäss T aufgefüllt und den Trichterhahnen t offengestellt hat, wie durch die Fig. 28 gezeigt ist, eine Spiritus- oder Gaslampe so vor die Gasrohrspitze o hin, dass das ausströmende Sauerstoffgas horizontal in die Flamme und zwar in geringer Entfernung über dem Docht bezw. Brenner einströmen kann.

Zündet man nun die Spiritus- oder Gaslampe an und hält ein Stück schwer schmelzbares Metall, z. B. ein Stück Platindraht in die Flamme hinein, so wird dasselbe zwar fast bis zur Weissglut erhitzt, kommt aber nicht zum Schmelzen. Lässt man aber durch Oeffnen des Gashahnens o Sauerstoffgas in die Flamme einströmen, so wird man die Wahrnehmung machen, dass der Platindraht in wenigen Augenblicken erst in Weissglut gerät, dann schmilzt und flüssig wie Wasser herabtropft, indem durch das einströmende Sauerstoffgas eine rasche und vollkommene Verbrennung des Heizmaterials bewirkt und infolgedessen eine grössere Hitze erzeugt wird, wobei die durch das einströmende Sauerstoffgas seitlich hingeblasene Flamme sich verkleinert und fast vollständig entfärbt.

Wassers und zur Erzeugung des Gasdrucks in dem Cylinder G. An dem Cylinder G befindet sich ferner die Glasröhre w, in welcher sich der Stand des Wassers, bezw. der Gasvorrat erkennen lässt. Die mit einem Schraubenverschluss versehene Oeffnung s dient zum Einlassen des Gases, bezw. zum Füllen des Gasometers mit Sauerstoff. Mittels der Gasröhre o, welche sich am oberen Ende des Cylinders G befindet und mit einem Hahnen und einer Spitze aus Platin versehen ist, wird das Sauerstoffgas in die Flamme eingeführt.

Erkl. 232. Das mittelhochdeutsche Wort „beschicken" ist in der Metallurgie allgemein gebräuchlich und bezeichnet das Füllen der Schmelztiegel mit Metall.

Erkl. 233. Die Einrichtung des durch die Fig. 29 dargestellten und zu dem Experiment 25 benützten Ofens ist folgende:

Auf einem eisernen Gestell befindet sich eine feuerfeste Thonplatte, welche in der Mitte eine Oeffnung hat, durch welche eine Porzellanröhre, die wiederum von einer feuerfesten Thonröhre umgeben und geschützt ist, nach dem inneren Heizraum des Ofens führt.

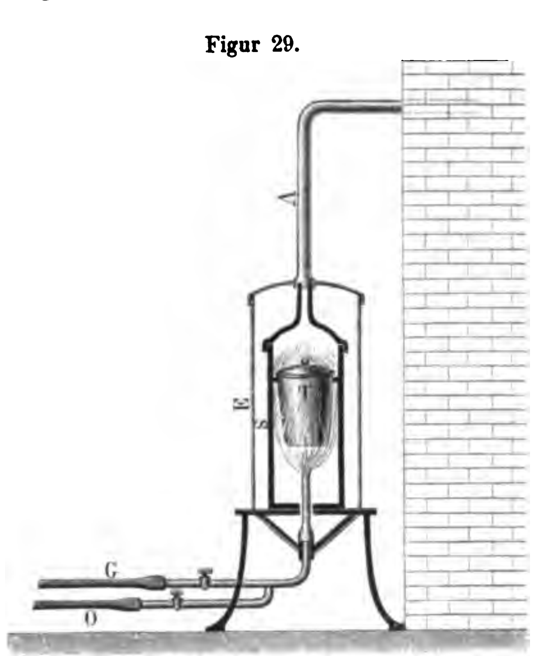
Die Porzellanröhre ist eingekittet in das mit eisernen Trägern an dem Gestell befestigte gabelförmige Metallrohr G O, welches Leuchtgas und Sauerstoff gemischt als Heizmaterial dem inneren Ofen zuführt. Die einzelnen Zweige G und O der Metallröhre sind mit Hähnen versehen, und ist die Röhre G mit einer Leuchtgasleitung und die Röhre O mit einem mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometer mittels Gummischlauch verbunden.

Ueber der Porzellanröhre, dem sog. Brenner, steht der aus Kalk, Thon und Sand etc. gefertigte und zum Festhalten des Schmelztiegels T mit Vorsprüngen (Nasen) versehene feuerfeste Cylinder S mit helmförmigem, ebenfalls aus feuerfestem Material hergestellten Deckel mit Rohransatz. Der Blechmantel E, welcher ebenfalls einen helmförmigen Aufsatz hat, umgibt den Feuercylinder S. Die Kaminröhre A, welche auf dem Feuercylinderdeckel aufgesetzt ist, hat den Zweck, sowohl den Abzug der Verbrennungsgase nach dem Kamin, als auch den Zuzug von atmosphärischer Luft durch die zwischen Brenner und Bodenplatte befindliche kleine Zugöffnung in die Feuerung zu vermitteln.

Erkl. 234. In mehreren Grossstädten, wie Newyork, Wien, Brüssel, hat man zu gewerblichen Zwecken Sauerstoff im grossen nach dem Verfahren von *Tessié du Motay* in der Weise dargestellt, dass man 87 Gewichtsteile Braunstein, 80 Gewichtsteile Aetznatron und 16 Gewichtsteile Kupferoxyd in eisernen Retorten auf 450° Celsius unter Zuführung von atmosphärischer Luft erhitzte und das entstandene mangansaure Natrium mittels Wasserdampf wieder in Manganoxyd, Aetznatron und Sauerstoff zersetzte.

Experiment 25. Man beschicke (siehe Erkl. 232) einen aus feuerbeständigem Material hergestellten Schmelztiegel, einen sog. Kalktiegel, mit schwer schmelzbarem Metall, z. B. mit Gold etc., und bedecke denselben, zur besseren Hitzehaltung, mit dem passenden und ebenfalls aus feuerbeständigem Material hergestellten Deckel und setze den Tiegel in den durch die Fig. 29 dargestellten und in der Erkl. 233 näher beschriebenen Schmelzofen ein. Hierauf öffne man den Hahnen G, entzünde die Gasflamme und schliesse den ganzen Ofen durch Aufsetzen der Thon- und Blechdeckel mit dem Abzugsrohr.

Figur 29.



Oeffnet man nun den Hahnen O, welcher der brennenden Gasflamme Sauerstoffgas zuführt, so wird man die Wahrnehmung machen, dass die brennende Leuchtgasflamme, ähnlich wie bei dem Experiment 24, intensiver und weniger leuchtend brennt und dabei den Tiegel mit dem Metall in kurzer Zeit derart zur Weissglut erhitzt, dass das Metall schmilzt und sich verflüssigt, so dass es in eine Form ausgegossen werden kann (siehe die Erkl. 234 und 235).

Durch Erhitzen und Einführen neuer atmosphärischer Luft und darauffolgender Zersetzung wurde dann wieder von neuem Sauerstoff gewonnen, so dass durch fortgesetztes Wiederholen des Verfahrens grosse Mengen von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft gewonnen wurden. Die auf diese Weise gewonnenen Sauerstoffmengen, welche vor einigen Jahren in Newyork pro Tag 850 kbm betrugen, wurden in eisernen Cylindern, auf 20—30 Atmosphären Druck komprimiert, den Konsumenten zugeführt. Da sich aber, trotz der Einfachheit des Verfahrens, der Preis immer noch auf circa 2 Mark 30 Pf. pro kbm stellte, konnte die Industrie sich dieses Heizmittels nur in beschränktem Massstab bedienen.

Erkl. 235. Eine andere Nutzanwendung des Sauerstoffs zur Erzielung hoher Temperatur und besserer Ausnützung der Heizmaterialien hat sich in neuester Zeit Eingang verschafft. Dieselbe besteht darin, dass man die Gebläse der Schmelzöfen derart mit einem Gefäss, welches ein Gemisch von gepulvertem Braunstein (Mangansuperoxyd) und konzentrierter Schwefelsäure enthält (siehe Erkl. 124), verbindet, so dass die Gebläseluft durch das Sauerstoffentwicklungsgemisch hindurchgeht und dabei das auftretende Sauerstoffgas zur Feuerung mit fortleitet. Die dadurch erzielten Ersparnisse an Heizmaterialien sollen 20—30 % betragen.

5). Ueber die Entdeckung des Sauerstoffs (des Oxygens) im allgemeinen.

Frage 56. Was kann man über die Entdeckung des Sauerstoffs aussagen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des Sauerstoffs kann man folgendes aussagen:

Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 von dem englischen Chemiker *Priestley* (geb. 1733 zu Fieldheat, einem Dorf in Yorkshire, † 1804 in Northumberland in Amerika), und unabhängig von *Priestley* in demselben Jahre auch von dem deutschen Apotheker *Scheele* (geb. 1742 zu Stralsund, † 1786 in Köping in Schweden) entdeckt (siehe Erkl. 236).

Die Entdeckung des Sauerstoffs erfolgte dadurch, dass *Priestley* Quecksilberoxyd erhitzte (siehe Experiment 9) und fand, dass das dabei gewonnene Gas die Verbrennung befördere (siehe Erkl. 237), während *Scheele* Braunstein mit Schwefelsäure kochte (siehe Erkl. 124) und erkannte, dass das dadurch entwickelte Gas auch in der atmosphärischen Luft vorkomme und darin denjenigen Bestandteil bilde, welcher bei einer Ver-

Erkl. 236. *Priestley* ist auch der Erfinder der sog. pneumatischen Wanne (siehe Erkl. 95).

Erkl. 237. Aehnliche Beobachtungen wie die von *Priestley* und *Scheele* über eine die Verbrennung befördernde Luft, bezw. über das Verschwinden eines Bestandteils aus der Luft, wenn dieselbe zum Atmen oder zu einer Verbrennung etc. gebraucht war, wurden auch 1630 von *J. Rey*, 1665 von *v. Hooke*, 1669 von *Majow* und 1774 von *v. Bayen* gemacht.

brennung und beim Atmen von derselben verbraucht werde.

Die Entdeckung des Sauerstoffs durch *Priestley* und *Scheele* wurde zuerst durch die genaueren Untersuchungen *Lavoisiers* (geb. 1743 zu Paris und † [enthauptet] daselbst 1794) bestätigt, indem er 1772 in einer der Akademie vorgelegten Abhandlung die Beweise erbrachte, dass Metalle, Schwefel, Phosphor etc. bei der Verbrennung eine Luftart, welche das neuentdeckte Sauerstoffgas sei, absorbieren und infolgedessen an Gewicht zunehmen.

Frage 57. Welches Verfahren hat *Lavoisier* eingeschlagen, um sich von dem Vorhandensein einer besonderen Luftart, dem neuentdeckten Sauerstoff zu überzeugen und zu welcher wichtigen Folgerung kam *Lavoisier* hierbei?

Antwort. *Lavoisier* hat, um sich von dem Vorhandensein einer besonderen Luftart, dem neuentdeckten Sauerstoff (siehe Erkl. 238) zu überzeugen, unter anderem folgendes Verfahren eingeschlagen:

Lavoisier füllte in eine geräumige Retorte ein kleines Quantum metallisches Zinn von bestimmtem Gewicht, verschloss die Retorte vollkommen dicht und bestimmte dann möglichst genau mittels der Wage das Gewicht des ganzen Apparats samt Inhalt. Hierauf erhitzte er die Retorte längere Zeit hindurch, so dass das Zinn schmolz und sich allmählich in sog. Zinnasche (siehe Erkl. 239) verwandelte.

Nachdem der Apparat genügend abgekühlt war, unterzog er denselben wieder einer Wägung und fand, dass sich das ursprüngliche Gewicht, trotz der stattgehabten Veränderung des metallischen Zinns in sogen. Zinnasche, nicht geändert hatte. Als er aber den Apparat öffnete, bemerkte er, dass atmosphärische Luft in die Retorte eindrang. *Lavoisier* unterzog nun den ganzen Apparat einer zweiten Wägung und stellte fest, dass eine Gewichtszunahme stattgefunden hatte. Er unterzog hierauf die sog. Zinnasche für sich allein einer Wägung und fand bei dem Vergleich der ursprünglichen Gewichte, dass die Gewichtszunahme des Zinns der Gewichtszunahme, welche sich aus der zweiten Wägung des Apparats ergeben hatte, gleich war (siehe die Erkl. 240 und 241).

Durch die vorstehend erwähnten Versuche kam *Lavoisier* zu der, wie später gezeigt wird, für die Chemie wichtigen Folgerung, dass:

Erkl. 238. Der Name Oxygen (siehe Erklärung 82), französisch „oxygène", wurde zuerst von *Lavoisier* gebraucht. Die deutschen und anderen Chemiker übersetzten denselben einfach in die betreffende Landessprache, aus welchem Grunde er z. B. im Deutschen „Sauerstoff", im Schwedischen „Syre" etc. genannt worden ist.

Erkl. 239. Ausführliches über die sog. Zinnasche, einer Verbindung des Sauerstoffs mit dem chemischen Element Zinn, wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 240. Der von *Lavoisier* 1774 ausgeführte Versuch ist übrigens nur eine Wiederholung des bereits $1^1/_2$ Jahrhunderte früher von dem Apotheker *Brun* in Bergerac und später von *Rey* und *Boyle* ebenfalls ausgeführten Versuchs.

Erkl. 241. Dieser Versuch förderte auch den Irrtum der alten phlogistischen Theorie zu Tag (siehe Erkl. 206), indem er zeigte, dass bei der Verbrennung des Zinns zu sog. Zinnasche eine Abnahme des Gewichts, bezw. ein Entweichen eines Stoffs nicht eintritt, sondern dass sogar eine Gewichtszunahme bezw. Aufnahme eines Stoffs stattfindet.

a). das metallische Zinn bei dem Uebergang in Zinnasche an Gewicht zunimmt,

und dass

b). diese Gewichtszunahme durch die Verbindung des Zinns mit einem Bestandteil der atmosphärischen Luft, welcher absorbiert wird, hervorgerufen wird (siehe Erkl. 242).

Erkl. 242. Sowohl über das nebenstehende Experiment *Lavoisiers* als auch über die weiteren Versuche, durch welche er feststellte, dass die Gewichtszunahme des Zinns durch Verbindung mit Sauerstoff erfolgt ist, wird in einem späteren Kapitel ausführliches gesagt.

---

6). Ueber den sog. aktiven oder verdichteten Sauerstoff, das „Ozon".

(Molekularformel O_3, Molekulargewicht 48.)

Frage 58. Was versteht man unter sog. aktivem Sauerstoff oder „Ozon" im allgemeinen?

Antwort. Unter sog. aktivem (kondensiertem) Sauerstoff oder „Ozon" versteht man im allgemeinen eine allotrope Modifikation (siehe Erkl. 243) des Sauerstoffs, d. h. gewöhnlichen Sauerstoff, welcher durch dichtere Aneinanderlagerung oder engere Verbindung der einzelnen Atome untereinander sich ohne Anwendung von Druck verdichtet und infolgedessen andere Eigenschaften angenommen hat (siehe die Erkl. 243—247).

Erkl. 243. Die Bezeichnung „allotrope Modifikation" kommt von dem griech. ἄλλος (allos) = ein anderer, τροπή (tropä) = Wandlung, Aenderung, und von dem latein. modificátio = die Abänderung und bedeutet eine andere Form, in welche sich der Körper verwandelt hat.

Erkl. 244. Von mehreren Elementen ist es bekannt, dass sie in verschiedenen Formen oder Zuständen mit verschiedenen und neuen Eigenschaften, d. h. in verschiedenen sog. allotropen Modifikationen vorkommen. Da nun Untersuchungen gezeigt haben, dass beim Uebergang solcher Elemente in die allotrope Modifikation und umgekehrt im gasförmigen Zustand ganz bestimmte Volumenänderungen eintreten, so ist man zu der Auffassung gekommen, dass die Allotropie der chemischen Elemente von der Dichtigkeit, mit welcher sich die Atome zu einem Molekul, infolge chemischer Verbindung der gleichartigen Molekule unter sich, verbinden, bedingt wird.

Diese Auffassung lässt aber auch vermuten, dass durch Veränderung der Dichtigkeit der Atomgruppierung alle Elemente in allotrope Modifikationen übergeführt werden können.

Erkl. 245. Das Wort „Ozon" ist abgeleitet von dem griechischen ὄζω, ὄζειν (ózo, ózein) = riechen (siehe Erkl. 246).

Erkl. 246. Man hat dem aktiven Sauerstoff, zum Unterschied von dem geruchlosen Atmosphärsauerstoff (siehe Antwort auf die Fragen 45 und 46), den Namen „Ozon" beigelegt, weil ersterer einen starken Geruch besitzt.

Erkl. 247. Das Wort „aktiv" kommt von dem latein. activ = die Wirkung und bezeichnet in diesem Fall, dass dieser Sauerstoff besonders energisch wirksam ist.

---

7). Ueber das Vorkommen des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen.

Frage 59. Was kann man über das Vorkommen des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber das Vorkommen des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen kann man folgendes aussagen:

Der sog. aktive Sauerstoff oder das Ozon kommt vor:

1). In der atmosphärischen Luft, und zwar besonders stark nach stattgehabten elektrischen Entladungen bei Gewittern (siehe die Erkl. 248 und 249);

2). in der Umgebung von im Betrieb befindlichen elektrischen Apparaten (siehe Experiment 26 und Erkl. 257);

3). in ätherischen Oelen etc. nach längerer Berührung mit atmosphärischer Luft unter Zutritt von Licht (siehe die Erkl. 249 und 251).

Erkl. 248. Das Vorhandensein von Ozon in der atmosphärischen Luft bildet ein wesentliches Merkmal für die Beurteilung des Klimas einer Gegend, indem ein grösserer Ozongehalt, wie später ausführlicher gesagt wird, im allgemeinen einen günstigen Einfluss auf den Gesundheitszustand ausübt.

Erkl. 249. Ueber das Vorkommen des sog. Ozons in der atmosphärischen Luft sind besonders von Seiten der Meteorologen vielfach Beobachtungen gemacht worden, welche aber infolge der Schwierigkeit, dass es an guten und sicheren Reagentien noch fehlt, und infolge der dabei zum Teil angewandten mangelhaften Methoden, wenig sichere Anhaltspunkte geben.

Eigene viele Jahre hindurch ausgeführte Versuche liessen folgende Unterschiede in dem Vorkommen des Ozons in der atmosphärischen Luft in grosser Uebereinstimmung erkennen:

1). Der Ozongehalt der Atmosphäre nimmt mit der Höhe zu und ist besonders stark bei kühler und heiterer Witterung und unmittelbar nach geringen Niederschlägen und darauffolgendem heiteren Wetter.

2). Der Unterschied im Ozongehalt zwischen den der Erde entsteigenden Nebeln und den in der Luft sich befindlichen Wolken ist derart gross, dass man im Hochgebirge daran erkennen kann, ob sich ein einstellender sog. Nebel an der Erdoberfläche gebildet hat und herangezogen ist, oder ob er durch das Herabsinken einer Wolke gebildet worden ist, indem letztere einen grösseren Ozongehalt erkennen lässt, während an der Erdoberfläche entstandene Nebel fast ozonfrei sind. Der Ozongehalt der Wolken, bezw. der Unterschied zwischen diesem und demjenigen der übrigen Atmosphäre ist besonders gut wahrzunehmen am Eintritt in eine tiefstehende Wolke bei der Besteigung eines hohen Berges.

3). Im Innern der Ortschaften ist in der Regel freies Ozon nicht wahrzunehmen, während in der freien Natur und besonders über bewachsenem Boden dasselbe deutlich nachzuweisen ist.

4). In Wäldern mit hohem Baumwuchs ist der Ozongehalt der Luft im Innern ganz gering und in der Regel nicht nachweisbar, während er bei jungen und niederigen Waldbeständen in den sich über denselben befindlichen Luftschichten reichlich ist und deutlich nachgewiesen werden kann.

Erkl. 250. Ein reichliches Vorkommen von Ozon hat man ferner beobachtet in der atmosphärischen Luft in der Nähe von Gradierhäusern (siehe Erkl. 252), in der Seeluft und in den oberen Schichten der Erde. Von letzterem kann man sich überzeugen, wenn man bei beginnendem heiteren Wetter nach Regenwetter in sandiger Erde ein Loch eingräbt, welches 0,3—0,5 Meter tief und so gross ist, dass man das Gesicht hineinhalten kann. Ein erstickender Ozongeruch macht sich dann häufig so stark geltend, dass man kaum atmen kann.

Erkl. 251. Das Terpentinöl und andere ätherische Oele haben die Eigenschaft, bei Berührung mit Luft Sauerstoff aufzunehmen und mit demselben eine Verbindung einzugehen. Derartig ozonisiertes ätherisches Oel hat die Eigenschaft, den verdichteten Sauerstoff leicht abzugeben, aus welchem Grund Terpentinöl, Citronenöl etc. auch Ozonträger genannt werden.

Erkl. 252. Gradierhäuser sind diejenigen Anstalten, in welchen die kochsalzhaltigen Wasser zur Gewinnung des Salzgehaltes verdampft werden. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

8). Ueber die Darstellung des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen.

Anmerkung 12. Zur Fortleitung bereits ozonisierten Sauerstoffs dürfen Kautschukschläuche und Kautschukstopfen nicht benutzt werden, indem das Ozon in Berührung mit Kautschuk sofort wieder in gewöhnlichen Atmosphärsauerstoff übergeht.

Frage 60. Welches sind die verschiedenen Darstellungsmethoden des aktiven Sauerstoffs oder des Ozons?

Antwort. Die verschiedenen Darstellungsmethoden des aktiven Sauerstoffs oder des Ozons sind folgende:

1). Die Methode der Darstellung auf elektrischem Weg (siehe Antwort auf die Frage 61);
2). die Methode der Darstellung auf elektrolytischem Weg (siehe Erkl. 153 und Experiment 19);
3). die Methode der Darstellung auf chemischem Weg (siehe Antwort auf die Frage 62).

Frage 61. Auf welche Weise kann man aktiven Sauerstoff oder Ozon auf elektrischem Weg darstellen?

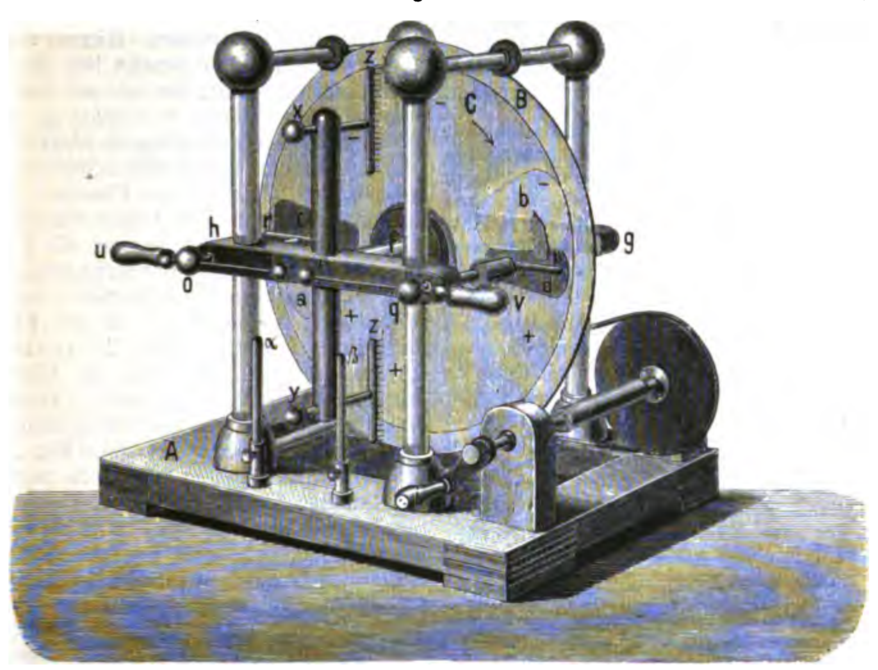
Erkl. 253. Ausführliches über die Einrichtung der durch die Fig. 30 dargestellten Influenzmaschine, welche eine der älteren Formen der Holtzschen Influenzmaschinen ist, findet man in Kleyers Lehrbuch der Reibungselektricität.

Antwort. Man kann aktiven Sauerstoff oder Ozon auf folgende Weise auf elektrischem Weg darstellen:

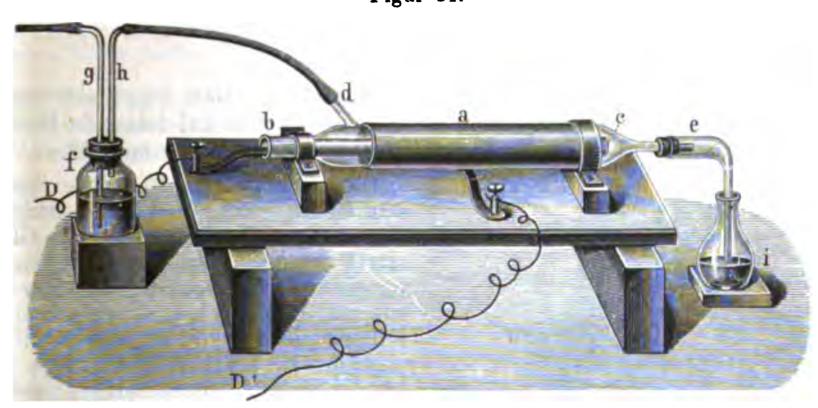
Experiment 26. Man verbinde die sog. Konduktoren o und q oder die sog. Entladungskugeln oder Elektroden s und t der durch die Fig. 30 dargestellten Elektrisier-

Erkl. 254. Die von Professor Dr. *Heumann* in Zürich konstruierte und durch die Fig. 31 dargestellte Ozonisationsröhre ist folgendermassen eingerichtet:


Figur 30.



Figur 31.



Die Röhre b, welche innen mit Stanniol (Zinnfolie) beklebt, bei b offen und bei c geschlossen ist, wird von einer zweiten mit Stanniol belegten Röhre a, welche bei d und e offen ist, derart umschlossen, dass bei d eingeleitetes Gas die Röhre b umgibt und schliess-

maschine, einer sogen. Holzschen Influenzmaschine (siehe Erkl. 253), mittels Kupferdraht mit den Leitungsdrähten D und D¹ des durch die Fig. 31 dargestellten und in der Erkl. 254 näher beschriebenen Apparats, der sog. „Ozonisationsröhre“.

Hierauf fülle man die Flasche f $^2/_3$ voll mit konzentrierter Schwefelsäure (siehe Erkl. 256), verbinde dann, wie in Fig. 31 gezeigt

lich beide wieder entweicht. Der äussere Zinnbelag a ist mit dem Leitungsdraht D¹ und der innere Zinnbelag der eingeschlossenen Röhre b bei b mit dem Leitungsdraht D verbunden. Die Röhre d führt das Sauerstoffgas durch das Innere der Ozonisationsröhre nach der Ausmündung e, von welcher das ozonisierte Gas in den mit Stärkekleister, welchem Jodkalium (siehe Erkl. 255) zugesetzt ist, versehenen Glaskolben i gelangt.

Erkl. 255. Jodkaliumhaltigen Stärkekleister, welcher dazu dient, das Vorhandensein von Ozon nachzuweisen, indem derselbe durch Ozon blau gefärbt wird, stellt man in der Weise dar, dass man 1 Gramm Weizenstärke mit 100 Gramm kaltem Wasser mischt und unter beständigem Rühren zum Kochen erhitzt und dann nach dem Erkalten 1 Gramm Jodkalium darin auflöst.

Erkl. 256. Das Sauerstoffgas, welches aus dem Gasometer mittels Wasserdruck herausgepresst wird, führt Feuchtigkeit mit sich. Es wird dasselbe daher, bevor es in die Ozonisationsröhre gelangt, durch die Röhre g in die konzentrierte Schwefelsäure der Flasche f geleitet, welche die Feuchtigkeit aufnimmt und dann durch die Röhre h der Röhre d zugeführt. Ausführliches über die Absorption der Feuchtigkeit der Gase durch konzentrierte Schwefelsäure wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 257. Bei dem Betrieb einer grösseren Elektrisiermaschine nimmt man schon von der Ferne aus einen eigentümlichen Geruch wahr, welcher von Ozon herrührt, das sich infolge der elektrischen Entladung fortwährend aus Sauerstoff der atmosphärischen Luft bildet, welche die Maschine umgibt (siehe Erkl. 270).

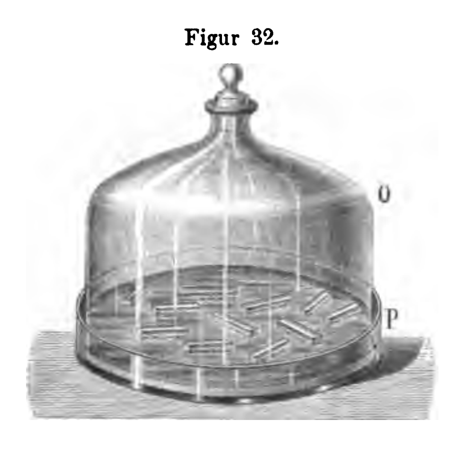
Erkl. 258. Eine vollständige Ozonisierung des Atmosphärsauerstoffs, bezw. eine Darstellung reinen Ozons, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

ist, die Röhre h mit der Röhre d des Ozonisators und die Röhre g des Schwefelsäuregefässes f mit dem Gasrohr o des mit Sauerstoffgas gefüllten, bereits in der Fig. 28 dargestellten und in der Erkl. 331 näher beschriebenen Gasometers. Hierauf verbinde man, wie in Fig. 31 gezeigt ist, das Rohrende e der Ozonisationsröhre mit dem ˥förmig gebogenen Glasrohr, welches in die mit jodkaliumhaltigem verdünnten Stärkekleister zum Teil angefüllte und mittels durchbohrtem Korkstopfen verschlossene Flasche j führt.

Setzt man nun die Influenzmaschine in Thätigkeit, indem man vorerst die Elektroden s und t bis zu ihrer Berührung zusammenschiebt, dann mittels der Kurbel i, bezw. der Scheibe k, die Scheibe C in der Richtung der eingezeichneten Pfeile in rasche Umdrehung versetzt und dann die Elektroden mittels der Handgriffe u und v wieder von einander entfernt, und lässt man dann durch Oeffnen des Gashahnens o, siehe Fig. 28 und wie in dem Experiment 24 bereits angegeben ist, Sauerstoffgas aus dem Gasometer langsam entweichen, so wird man die Wahrnehmung machen, dass das aus dem Gasometer durch g, f, h und d in die Ozonisationsröhre gelangte Sauerstoffgas bei e mit starkem Ozongehalt austritt (siehe die Erkl. 245 und 246), indem es einen eigentümlichen Geruch angenommen hat und die Jodkalium-Stärkelösung blau färbt. Das Sauerstoffgas wurde infolge der in der Ozonisationsröhre stattgehabten elektrischen Entladungen zum Teil in Ozon übergeführt (siehe die Erkl. 257 und 258).

Frage 62. Auf welche Weise kann man aktiven Sauerstoff oder Ozon auf chemischem Weg darstellen?

Figur 32.



Antwort. Man kann aktiven Sauerstoff oder Ozon auf folgende Weisen auf chemischem Weg darstellen:

Experiment 27. Man fülle den Untersatz P des durch die Fig. 32 dargestellten Apparats, welcher besteht aus dem Glasuntersatz P und der oben mit einem Glasstopfen versehenen Glasglocke O, mit einer konzentrierten Lösung von doppel-chromsaurem Kalium (siehe Erkl. 259) auf eine Höhe von ungefähr $^1/_2$ Centimeter und lege in diese Lösung einige Phosphorstangen (siehe Erkl. 260) so hinein, dass dieselben nur zu $^2/_3$ von der Flüssigkeit bedeckt sind. Hierauf stülpe man die Glasglocke O, von welcher der Glasstopfen entfernt ist, wie die Fig. 32 zeigt, über die in der Flüssigkeit des Untersatzes P liegenden Phosphorstangen auf, schliesse die Glocke O mit dem Glasstopfen

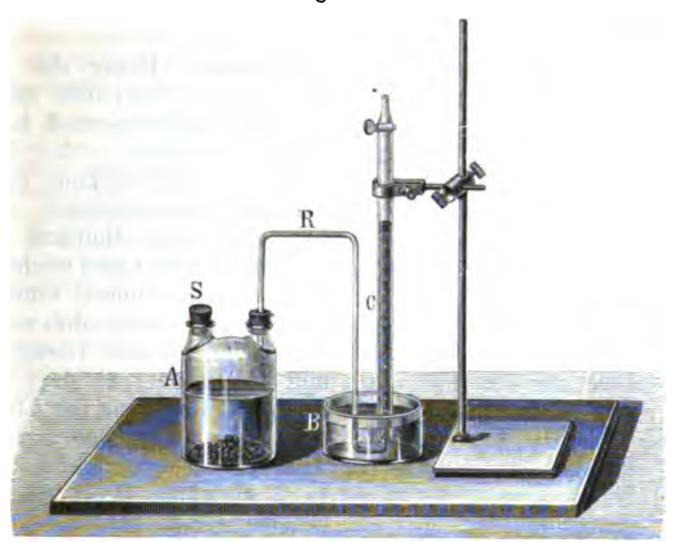
Erkl. 259. Die zu dem Experiment 27 gebrauchte Lösung von doppel-chromsaurem Kalium (Kaliumbichromat, siehe Erkl. 118) kann man sich darstellen, indem man 1 Gewichtsteil Kaliumbichromat mit 3 Gewichtsteilen Wasser in einem Glas- oder Porzellangefäss zusammen mischt und die Lösung durch öfteres Rühren mit einem Glasstab oder durch Erwärmen beschleunigt.

Erkl. 260. Die Phosphorstangen werden unter Vorsicht (siehe die Erkl. 215 und 216)

und entferne, im Falle der Phosphor mehr als zu $^2/_3$ von Flüssigkeit bedeckt ist, einen Teil der letzteren.

Lässt man nun den so gefüllten Apparat 8—10 Stunden stehen und öffnet man dann den Glasstopfen der Glocke O, so nimmt man wahr, dass die sauerstoffhaltige atmosphärische Luft, welche in der Glasglocke über dem feuchten Phosphor eingeschlossen war, stark ozonhaltig geworden ist, indem dieselbe jetzt einen dem Ozon eigentümlichen


Figur 33.



mit einem Messer unter Wasser von der äusseren weissen Rinde befreit.

Erkl. 261. Ueber die Eigenschaften des Ozons und den Nachweis des letzteren wird in einem späteren Abschnitt ausführliches gesagt.

Erkl. 262. Im Falle der Apparat mit Phosphor einige Zeit ohne Aufsicht gelassen werden soll, ist es nötig, dass derselbe an einen feuersicheren Ort gestellt wird, indem es vorkommen kann, dass der Phosphor sich entzündet.

Erkl. 263. Der durch die Fig. 33 dargestellte und unter anderem zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 28 benutzte Apparat besteht im wesentlichen:

1). aus der zweihalsigen Flasche A, der sog. „Woulfschen Flasche“ (siehe Erkl. 264),
2). aus dem Gasleitungsrohr R,
3). aus der pneumatischen Wanne B (siehe Erkl. 95), und
4). aus dem von einem Stativ gehaltenen und mit Wasser gefüllten Gasauffangrohr C.

Geruch erkennen lässt, welchen sie vorher nicht besessen hat (siehe die Erkl. 261 u. 262).

Experiment 28. Man giesse etwa 100 Gramm konzentrierte Schwefelsäure in ein sog. Becherglas oder eine Porzellanschale und trage so lange fein zerriebenes übermangansaures Kalium (Monokaliummanganat) unter vorsichtigem Rühren mittels eines Glasstabs ein, bis die Lösung eine tief olivengrüne Farbe angenommen hat und undurchsichtig geworden ist (siehe die Erkl. 3 u. 131). Diese so erhaltene Lösung giesse man hierauf mittels eines Glastrichters durch die Oeffnung S in das Entwicklungsgefäss A des durch die Fig. 33 dargestellten und in der Erkl. 263 näher beschriebenen Apparats.

Schüttet man nun nach und nach Bariumsuperoxyd (BaO_2) (siehe Erkl. 265) zu der Lösung im Entwicklungsgefäss A hinein und verschliesst dasselbe jedesmal mit dem Kork S, so nimmt man wahr, dass in der in der

Erkl. 264. Die in der Fig. 38 dargestellte Flasche A wird nach dem Erfinder bezw. dem ersten Fabrikanten derselben *Woulf* allgemein „Woulfsche Flasche“ benannt.

Erkl. 265. Ueber das Bariumsuperoxyd (BaO_2) wird in einem späteren Abschnitt ausführliches gesagt.

pneumatischen Wanne B stehenden und mit Wasser gefüllten Röhre C Luftblasen aufsteigen, welche ozonhaltiges Sauerstoffgas sind.

9). Ueber die Bildungsweise des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons aus Atmosphärsauerstoff.

Frage 63. Was kann man über die Bildungsweise des aktiven Sauerstoffs oder des Ozons aus Atmosphärsauerstoff im allgemeinen aussagen und worauf wird diese Aussage gestützt?

Antwort. Ueber die Bildungsweise des aktiven Sauerstoffs oder des Ozons aus Atmosphärsauerstoff kann man folgendes aussagen:

Durch die Einwirkung der Elektricität auf Atmosphärsauerstoff (siehe Experiment 26), dessen Molekule aus 2 Atomen zusammengesetzt sind (siehe Abschnitt G), wird in den Atomen eine Anziehungskraft erregt, bezw. die vorhandene sog. chemische Affinität (siehe die Erkl. 25 und 45) erhöht, so dass eine dichtere Aneinanderlagerung der Atome, eine Verdichtung eintritt, wobei sich 3 Molekule Atmosphärsauerstoff $= 3 \times 2 = 6$ Atome zu 2 Molekule Ozon von je 3 Atomen miteinander verbinden.

Diese Aussage, welche allerdings nur als eine Hypothese (siehe Erkl. 156) betrachtet werden kann, wird auf die Resultate vieler experimenteller Untersuchungen gestützt, welche ergeben haben, dass bei der Ueberführung des Atmosphärsauerstoffs in aktiven Sauerstoff oder Ozon mittels stiller elektrischer Entladungen (siehe Erkl. 266) sich genau 3 Volumen Atmosphärsauerstoff zu 2 Volumen Ozon verdichten, dass sich also 3 zweiatomige Atmosphärsauerstoff-Molekule in 2 dreiatomige Ozon-Molekule verwandeln, und dass wiederum bei der Ueberführung des Ozons in Atmosphärsauerstoff mittels Erhitzens (siehe Experiment 32) genau 2 Volumen Ozon wieder in 3 Volumen Atmosphärsauerstoff übergehen.

Erkl. 266. Ausführliches über elektrische Entladungen findet man in Kleyers Lehrbuch der Reibungselektricität.

10). Ueber die Eigenschaften des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen.

Frage 64. Welche besonderen Eigenschaften hat der sog. aktive Sauerstoff oder das Ozon im allgemeinen?

Antwort. Der sog. aktive Sauerstoff oder das Ozon hat im allgemeinen folgende besondere Eigenschaften:

1). Er ist unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, lässt sich aber unter einem Druck von 125 Atmosphären bei einer Abkühlung auf — 100° Celsius zu einer dunkelindigoblauen Flüssigkeit kondensieren (siehe die Erkl. 267 und 268).

2). In einer Schichte von 1 Meter Dicke betrachtet, erscheint er unter gewöhnlichem Druck himmelblau und mit 5 bis 6 Atmosphären Druck zusammengepresst indigoblau (siehe Erkl. 269).

3). Er hat einen eigentümlichen Geruch (siehe Erkl. 270), reizt eingeatmet heftig zu Husten und wirkt konzentriert eingeatmet giftig (siehe die Erkl. 271 u. 272).

4). In reinem Wasser ist er nur wenig löslich, reichlicher aber in Wasser, welchem etwas Oxalsäure zugesetzt ist (siehe die Erkl. 273 und 274).

5). Mit den übrigen Elementen geht der sog. aktive Sauerstoff oder das Ozon leicht Verbindungen ein. Mit Metallen, wie z. B. mit Silber, mit welchen sich der Atmosphärsauerstoff nur bei höherer Temperatur verbindet, geht der sogen. aktive Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht Verbindungen ein (siehe die Experimente 29 und 30). Pflanzenfarbstoffe und organische Substanzen überhaupt werden von dem sog. aktiven Sauerstoff oder Ozon rasch gebleicht bezw. zerstört (siehe die Experimente 29—31 und Erkl. 275).

6). In der Wärme zersetzt sich der sog. aktive Sauerstoff oder das Ozon leicht von selbst und lässt er sich kaum länger als zwei Wochen und zwar nur unter stetem Verlust aufbewahren. Stärker erhitzt zerfällt der sog. aktive Sauerstoff oder das Ozon rasch in Atmosphärsauerstoff und entstehen dann aus 2 Volumen Ozon 3 Volumen Atmosphärsauerstoff (siehe Antwort auf die Frage 63, Erklärung 276 und Experiment 32).

Erkl. 267. Die Verdichtung oder Kondensation des sog. aktiven Sauerstoffs, des Ozons, zu einer Flüssigkeit ist von *Hautefeuille* und *Chappuis* mittels des durch die Fig. 21 dargestellten Apparats ausgeführt worden. Dabei wurde beobachtet, dass sich blaue Nebel bei einer plötzlichen Druckverminderung bereits bei 75 Atmosphärendruck bilden, währenddem die Nebelbildung bei Verdichtung des Atmosphäresauerstoffs erst bei 300 Atmosphärendruck eintritt (siehe Experiment 17 und Erkl. 204).

Erkl. 268. Bei der Kondensation des Ozons bezw. des ozonhaltigen Sauerstoffs darf der Druck nur allmählich und unter steter Abkühlung der Verdichtungsröhre gesteigert werden, indem bei einer raschen Drucksteigerung sich das Ozon unter Wärmeentwicklung und der Erscheinung eines gelben Blitzes explosionsartig in Atmosphärsauerstoff zersetzt.

Erkl. 269. Von einigen Meteorologen wurde die ziemlich gewagte Behauptung aufgestellt, dass die blaue Himmelsfarbe von dem Ozongehalt der Luft herrühre! Man ist aber von dieser Vermutung wieder ganz abgekommen.

Erkl. 270. Der eigentümliche, an Phosphor, Knoblauch, Schwefel, Chlor etc. erinnernde Geruch, welchen man in der Nähe von im Betrieb befindlichen Elektrisiermaschinen und nach Blitzschlägen wahrnimmt, rührt von ozonisiertem Sauerstoff her und ist dasjenige, was nach dem Blitzschlag als „Schwefelgeruch“ bezeichnet wird, während schwefelhaltige Gase eigentlich gar nicht entstanden sind.

Erkl. 271. Die Erstickungsfälle, welche bei einem Blitzschlag in geschlossenen Räumen vorkommen, werden in der Regel durch Ozonvergiftung verursacht. Man sei daher stets darauf bedacht, in solchen Fällen sofort Thür und Fenster zu öffnen.

Erkl. 272. Die Beobachtungen besonders in Hochgebirgsländern, dass die häufig endemisch auftretenden Massenerkrankungen der Einwohner an leicht verlaufender Lungenentzündung, sog. „Seitenstich“, zu einer Jahreszeit, wo der Ozongehalt der Luft in diesen Gegenden besonders stark ist, hat zu der Vermutung geführt, dass der aussergewöhnlich starke Ozongehalt der Luft die direkte Ursache sei.

Erkl. 273. Die Erhöhung der Löslichkeit des Ozons in Wasser durch Zusatz von Oxalsäure ist von *Jeremin* in Petersburg beobachtet worden.

Erkl. 274. *Berthelot* behauptet zwar, Ozon sei absolut unlöslich in Wasser. Dieser Behauptung steht aber die Thatsache gegenüber, dass in einem Falle, wo der Blitz in einen Brunnen eingeschlagen hatte, das daraus geschöpfte Wasser sich am ersten Tage als sehr stark ozonhaltig erwiesen hat und noch viele Tage lang einen ganz entschieden starken Ozongeruch verbreitete.

Erkl. 275. Man hat das Bleichen von Leinwand der Einwirkung des Ozons zugeschrieben, allein diese Frage hat bis jetzt eine bestimmte Lösung noch nicht gefunden (siehe Experiment 31 und Erkl. 283).

Erkl. 276. Da der aktive Sauerstoff oder das Ozon bis jetzt nicht rein dargestellt werden konnte, sind dessen Eigenschaften nur insoweit bekannt, als dieselbe aus Gemischen mit Atmosphärsauerstoff beobachtet werden konnte.

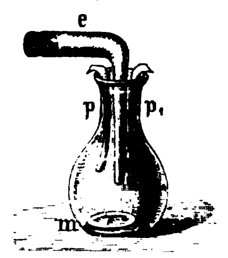
7). Jodkaliumhaltiger Stärkekleister und mit Gold-, Blei-, Mangan- etc. Salzlösungen getränkte Papierstreifen werden vom sog. aktiven Sauerstoff oder Ozon gefärbt etc. etc. (siehe die Experimente 29 und 30 und Erkl. 276).

Frage 65. Durch welche Experimente kann man zeigen, dass sich sog. aktiver Sauerstoff oder Ozon mit anderen Elementen bei gewöhnlicher Temperatur leicht verbindet?

Antwort. Dass sich sogen. aktiver Sauerstoff oder Ozon mit anderen chemischen Elementen bei gewöhnlicher Temperatur leicht verbindet, kann man unter anderem durch folgende Experimente zeigen:

Experiment 29. Bringt man eine blankgeputzte Silbermünze und zwei Fliesspapierstreifen, welche mit Bleihydroxyd (siehe Erkl. 275a) bestrichen sind, in einen Glaskolben, siehe Fig. 34, und leitet hierauf ozonisiertes Sauerstoffgas hinzu (siehe Experiment 26 und Fig. 31), so nimmt man wahr, dass nach wenigen Sekunden die Silbermünze (m) eine grauschwarze und die mit weissem Bleihydroxyd überzogenen Fliesspapierstreifen (p und p_1) eine braune Farbe annehmen, indem sich das eingeleitete Ozon mit dem metallischen Silber zu grauschwarzem Silbersuperoxyd und mit dem Bleihydroxyd zu braunem Bleisuperoxyd verbindet (siehe die Erkl. 276a und 277).

Figur 34.



Erkl. 275a. Bleihydroxyd kann man sich leicht darstellen, indem man essigsaures Bleioxyd (sog. Bleizucker) in Wasser auflöst und dieser Lösung Natronlauge hinzufügt. Der entstehende weisse Niederschlag wird auf Fliesspapier gesammelt und einigemal mit reinem Wasser übergossen (ausgewaschen) und dann als dünner Brei auf Fliesspapier gestrichen und getrocknet (siehe Erkl. 276a).

Erkl. 276a. Ausführliches über Silbersuperoxyd (AgO), Bleihydroxyd ($Pb(OH_2)$) (siehe Erkl. 277) und Bleisuperoxyd (PbO_2) findet man in einem späteren Abschnitt.

Erkl. 277. In der chemischen Formel (siehe Antwort der Fragen 27 und 28) für das Bleihydroxyd ($Pb(OH_2)$) bezieht sich der Index (siehe Erkl. 67) nur auf die in der nebenstehenden Klammer angegebenen Elemente. Es bedeutet also hier, wie in allen ähnlichen Fällen, die Formel ($Pb(OH)_2$), dass 1 Molekul Bleihydroxyd aus 1 Atom bezw. Atomgewicht Pb und je 2 Atomen bezw. 2 Atomgewichten O und H zusammengesetzt ist:

$$(Pb(OH)_2) = PbO_2H_2 \text{ oder } PbOHOH$$

Erkl. 278. Ueber schwefelsaures Manganoxydul ($MnSO_4$), Manganhyperoxyd (MnO_2), Schwefelblei (PbS) und schwefelsaures Bleioxyd ($PbSO_4$) wird in späteren Abschnitten ausführliches gesagt.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 Das vollständige

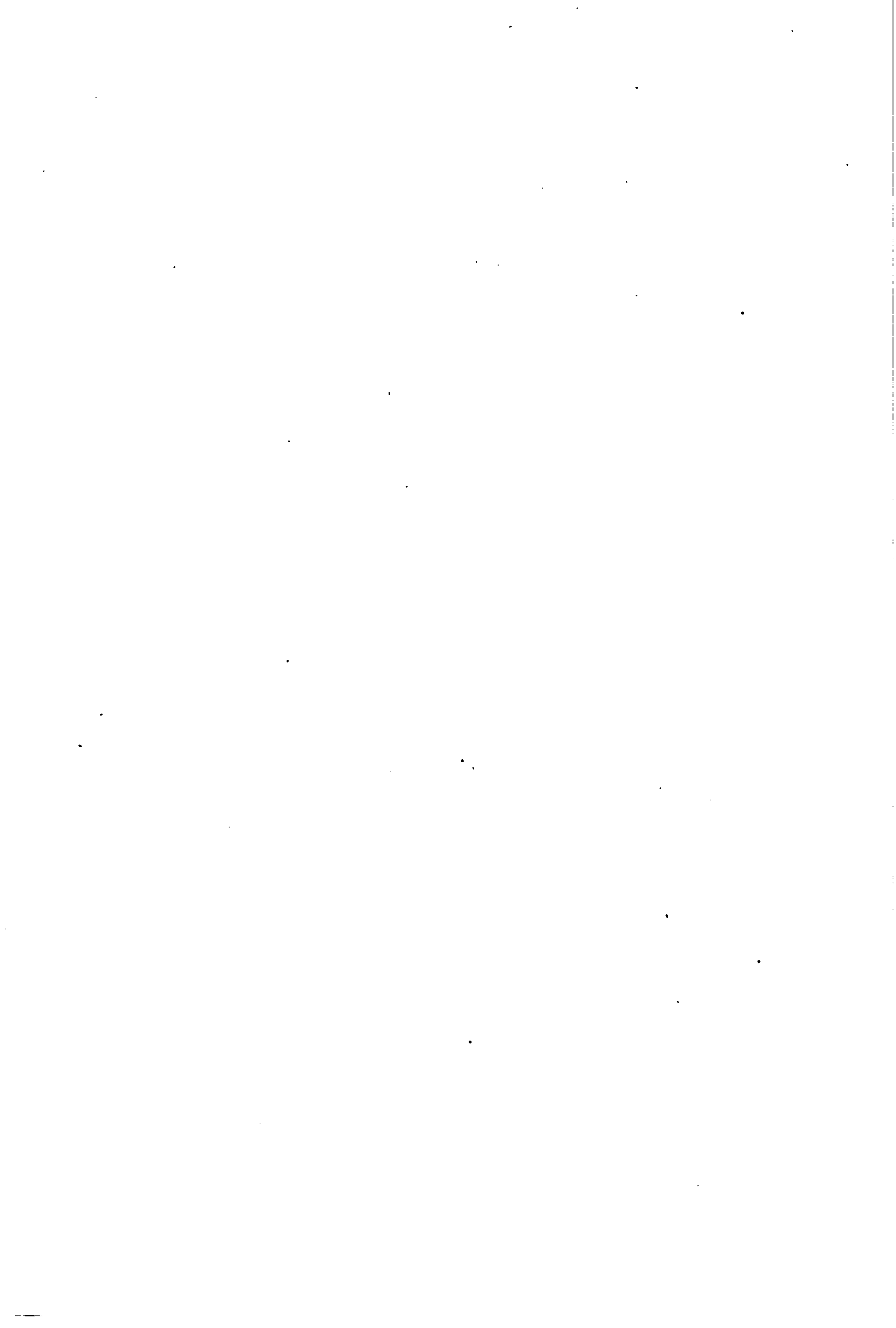
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



Chemie und chemische Technologie
Forts. von Heft 273. — Seite 65—80.
Mit 10 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 273. — Seite 65—80. Mit 10 Figuren.

Inhalt: Ueber die Eigenschaften des sogenannten aktiven oder verdichteten Sauerstoffs, des „Ozons", im allgemeinen (Fortsetzung). — Ueber die Verwertung und die Entdeckung des sogenannten aktiven oder verdichteten Sauerstoffs, des „Ozons", im allgemeinen. — Ueber den Wasserstoff oder das Hydrogen. — Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des Wasserstoffs oder Hydrogens im allgemeinen.

Stuttgart 1886.
Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266 kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich **in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰** pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der **Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden** der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. **Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

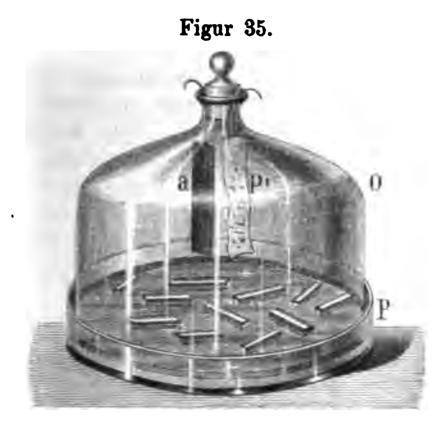
Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung zur **Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16**, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 279. Die in den nebenstehenden Experimenten 29 und 30 durch sog. aktiven Sauerstoff oder Ozon hervorgerufenen Farben- bezw. chemischen Veränderungen werden auch benutzt, um Ozon in Gasen nachzuweisen.

Figur 35.



Erkl. 280. Als Reagens (siehe Erkl. 281) zum Nachweis des Ozons in der atmosphärischen Luft werden ausser den vorgenannten Reagentien auch unter anderen Thalliumoxydulhydrat (TlOH), Jodkalium-Stärkekleister (siehe Erkl. 255) etc., welche auf Fliesspapier gestrichen werden, in der Meteorologie verwendet. Thalliumoxydulhydratpapier wird von Ozon braun, Jodkalium-Stärkekleisterpapier blau gefärbt. Ein sichereres Reagenspapier zum Nachweis von Ozon in der Atmosphäre ist Fliesspapier, welches schwach mit säurefreier Goldchloridlösung ($AuCl_3$) befeuchtet ist. Schon ganz geringe Spuren von Ozon färben Goldchloridpapier violett bis intensiv dunkelviolett.

Erkl. 281. Das Wort „Reagens“ kommt von dem neulatein. „reago“ = rückwirkend, entgegenwirkend, und bezeichnet solche chemische Körper, welche mit anderen chemischen Körpern zusammen- oder in Berührung gebracht, eine Zersetzung hervorrufen, indem sie neue Körper von bestimmter Farbe und Form bilden und dadurch die Gegenwart oder Abwesenheit bestimmter Körper anzeigen.

Experiment 30. Hängt man in die durch die Fig. 35 dargestellte Glasglocke O, worin sich atmosphärische Luft befindet, deren Sauerstoff durch Phosphor ozonisiert ist, siehe Experiment 27, ein Stück Silberblech a und einen Fliesspapierstreifen p¹, welcher mit einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul getränkt oder mit Schwefelblei bestrichen ist, so wird man die Wahrnehmung machen, dass sich, wie bei dem Experiment 29, das Silberblech mit grauschwarzem Silbersuperoxyd überzieht, und dass sich der mit schwefelsaurem Manganoxydul getränkte, vorher fast farblose Fliesspapierstreifen unter Bildung von Manganhyperoxyd braun färbt, bezw. dass der mit Schwefelblei bestrichene schwarze Papierstreifen seine schwarze Farbe verliert und weiss wird, indem das Ozon das schwarze Schwefelblei zersetzt und weisses schwefelsaures Bleioxyd bildet (siehe die Erkl. 278—281).

Frage 66. Durch welches Experiment kann man den Nachweis führen, dass sog. aktiver Sauerstoff oder Ozon Pflanzenfarbstoffe leicht zerstört oder bleicht?

Antwort. Den Nachweis, dass sog. aktiver Sauerstoff oder Ozon Pflanzenfarbstoffe leicht zerstört oder bleicht, kann man unter anderem durch folgendes Experiment führen:

Erkl. 282. Der blaue Farbstoff „Indigo“ wird von der in Westindien, Afrika, Ostindien, Brasilien etc. gebauten Pflanze „Indigofera tinctoria“ und anderen Indigofera-Arten gewonnen. Eine Indigolösung kann man sich in der Weise darstellen, dass man 1,0 gepulverten Indigo nach und nach in 6,0 rauchende Schwefelsäure (sogen. Nordhäuser Vitriolöl) einträgt und die

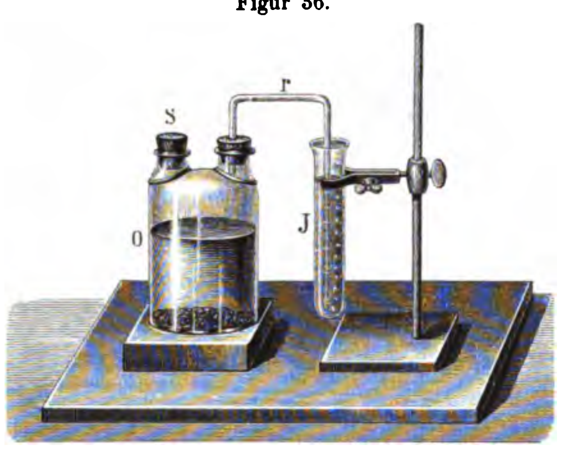
Experiment 31. Füllt man den Reagenscylinder J des durch die Figur 36 dargestellten und bereits im Experiment 28 näher beschriebenen Apparats, siehe auch Figur 33, mit Wasser, welches durch Zusatz einiger

entstehende Lösung nach einigen Tagen mit 100,0 Wasser verdünnt. Ausführliches über den „Indigo“ findet man in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie, welches über die „organische Chemie“ handelt.

Erkl. 283. Die sog. Rasenbleiche der Leinwand, sowie das Bleichen durch Ausbreiten auf Rasen und Begiessen mit Wasser bei Einwirkung von Sonnenschein überhaupt, beruht auf der Einwirkung von aktivem Sauerstoff, welcher zum Teil durch das Wachstum des Grases und zum Teil durch das Verdampfen des Wassers unter Einwirkung von Sonnenlicht erzeugt wird (siehe Erkl. 275).

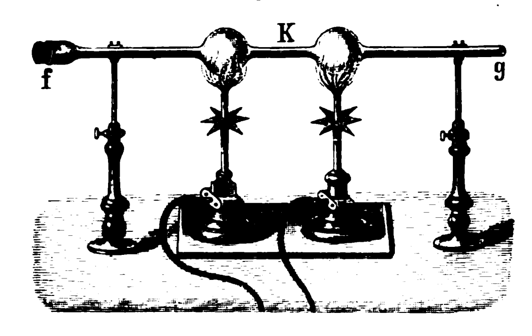
Tropfen Indigolösung (siehe Erkl. 282) blau gefärbt ist, und lässt man hierauf sog. aktiven Sauerstoff oder Ozon, welches man z. B. nach der bei dem Experiment 28 angegebenen Methode entwickelt, auf das mit Indigo blaugefärbte Wasser einwirken, indem man, wie die Figur 36 andeutet, den ozonisierten Sauerstoff durch die Indigolösung hindurchgehen lässt, so wird man die Wahrnehmung machen, dass der blaue Farbstoff bald zerstört oder gebleicht und die Lösung farblos wird (siehe Erkl. 283).


Figur 36.



Frage 67. Mittels welchen Experiments kann man zeigen, dass sog. aktiver Sauerstoff oder Ozon durch Erhitzen zerstört bezw. in Atmosphärsauerstoff wieder übergeführt wird?

Figur 37.



Antwort. Man kann mittels folgenden Experiments zeigen, dass sog. aktiver Sauerstoff oder Ozon durch Erhitzen zerstört bezw. in Atmosphärsauerstoff wieder übergeführt wird.

Experiment 32. Man setze den bei Experiment 26 benutzten und durch die Fig. 31 veranschaulichten Apparat in der Weise zusammen, dass man die in nebenstehender Fig. 37 dargestellte sog. Kugelröhre K, welche auf zwei Trägern ruht, zwischen die Ozonisationsröhre und die Röhre e einschaltet, indem man die Kugelröhre an dem Ende f mit der Ozonisationsröhre bei c, siehe Fig. 31, und an dem Ende g mit der Röhre e mittels der durchbohrten Korke verbindet, siehe Fig. 31 u. 37, so dass das ozonisierte Sauerstoffgas, welches bei c die Ozonisationsröhre verlässt, siehe Fig. 31, zuerst die Kugelröhre, siehe Fig. 37, passiert und dann erst in den Glaskolben j mit Jodkaliumkleister gelangt.

Erhitzt man hierauf die beiden Kugeln K der Kugelröhre mittels der untergestellten zwei Gaslampen, siehe Fig. 37, und erzeugt man, wie bei dem Experiment 26 gezeigt ist, einen Strom von aktivem Sauerstoff oder Ozon, so wird man die Wahrnehmung machen, dass der Jodkaliumkleister in dem Glaskolben j die Farbe nicht verändert, indem das Ozon in der Kugelröhre, siehe Fig. 37, erhitzt und infolgedessen zerstört, d. h. wieder in gewöhnlichen Atmosphärsauerstoff übergeführt worden ist (siehe Erkl. 284).

Entfernt man aber die Gaslampen und lässt nach dem Erkalten der Kugelröhre dann wieder Ozon durch dieselbe hindurchgehen, so wird man die Beobachtung machen, dass der Jodkaliumkleister in dem Glaskolben j sich sofort blau färbt (siehe Erkl. 285).

Erkl. 284. Die Zerstörung des Ozons durch Hitze findet bereits bei einer Temperatur von 240° Celsius statt.

Erkl. 285. Die blaue Farbe, welche von Ozon in jodkaliumhaltigem Stärkekleister hervorgerufen wird, rührt von frei werdendem Jod her, welches Stärke bläut. Ausführliches über die Verbindung des Jods mit Stärke zu blauer Jodstärke wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

---

11). Ueber die Verwertung des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen.

Frage 68. Was kann man über die Verwertung des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Der sog. aktive Sauerstoff, das Ozon, findet, trotzdem seine vorzüglichen Eigenschaften als stärkstes und kräftigstes Oxydationsmittel (s. die Erkl. 286 u. 287) zu den grössten Hoffnungen einer ausgedehnten Nutzanwendung berechtigen, bis jetzt nur eine ganz unbedeutende Verwertung und zwar direkt lediglich in Mischung mit Atmosphärsauerstoff oder atmosphärischer Luft, indem seine Reindarstellung, ganz abgesehen von der Kostspieligkeit derselben, bis jetzt noch nicht gelungen ist, und die grösste Menge, in welcher der sog. aktive Sauerstoff oder das Ozon in Atmosphärsauerstoff oder in atmosphärischer Luft erzeugt werden kann, nur 5 Prozent beträgt (siehe Erkl. 288).

Eine direkte und erfolgreiche Verwertung findet das Ozon besonders in neuerer Zeit als Heilmittel in der Medizin, und zwar in Form von Einatmungen von mittels Elektrisiermaschinen stark ozonisierter Luft (siehe Erkl. 289).

Indirekt findet sogen. aktiver Sauerstoff (Ozon) unter anderem als Bleich-

Erkl. 286. Unter einem Oxydationsmittel versteht man im allgemeinen einen chemischen Körper, welcher die Eigenschaft hat, an andere chemische Elemente, mit denen er in Berührung gebracht wird, seinen Sauerstoffgehalt abzugeben und dadurch eine Verbindung des Elements mit Sauerstoff zu veranlassen (siehe Erkl. 287).

Erkl. 287. Das Wort „Oxydation“ kommt von dem griech. „ὀξύς“ (oxys) = sauer (siehe Erkl. 82) und dem latein. „datio“ = das Geben und bezeichnet die Art oder den Vorgang der Verbindung mit Sauerstoff.

Erkl. 288. Eine unter Umständen sehr wertvolle Verwendung des Ozons besteht darin, dass man alte vergilbte Kupferstiche in angefeuchtetem Zustand in Glasbehältern ozonisierter atmosphärischer Luft aussetzt, wodurch dieselben gebleicht werden, indem einesteils die dunkelgefärbten Schwefelverbindungen der Metalle oxydiert (siehe Experiment 30) und hierauf mittels Wasser ausgelaugt werden, und andernteils die organischen Farbstoffe der Papiermasse gebleicht werden (siehe Antwort auf die Frage 66). Ebenso verwendet eine grössere Spiritusfabrik in Berlin mit bestem Erfolg ozonhaltige Luft zur Entfuselung des sog. Rohsprits.

Erkl. 289. Eine erfolgreiche und rationelle therapeutische Verwertung des Ozons findet unter anderem statt in der elektro-therapeutischen Anstalt des auf diesem Gebiete besonders verdienten Forschers Hofrat Dr. *Stein* in Frankfurt a. M., welcher mittels einer In-

fluenzmaschine ozonisierte atmosphärische Luft z. B. bei gewissen Fällen von Asthmaerkrankungen etc. einatmen lässt und damit schon günstige Heilerfolge erzielte.

Erkl. 290. Das sog. elektrische Bleichverfahren, welches darin besteht, dass z. B. Leinwand, welche mit einer schwachen Lösung von Chlormagnesium befeuchtet ist, der Einwirkung des elektrischen Stroms ausgesetzt wird. Bei der dadurch bewirkten elektrolytischen Zersetzung wird Ozon ausgeschieden, welches die Bleichung bewirkt. Ausführliches hierüber findet man in dieser Encyklopädie in *Steffens* Lehrbüchern der elektrochemischen Analysis und der Chemie und der chemischen Technologie des Bleichens und Appretierens.

Erkl. 291. Elfenbein, Knochen etc., wie z. B. gelbgewordene Beinstiele von Messer und Gabeln etc. etc. lassen sich sehr leicht bleichen, wenn man dieselben in einem Glasgefäss mit einer dünnen Schichte Terpentinöl bedeckt und dem Sonnenlicht aussetzt. Das Terpentinöl nimmt dann begierig Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf und ozonisiert denselben, so dass nach kurzer Zeit eine Einwirkung von Ozon, welches in dem Terpentinöl angesammelt ist, auf die Beinstiele stattfindet.

mittel Verwertung, indem Haare, Elfenbein, Knochen etc. mit solchen chemischen Körpern behandelt werden, welche entweder leicht unter Ozonbildung zerfallen oder beständig aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufnehmen, denselben ozonisieren und dann wieder leicht abgeben.

---

12). Ueber die Entdeckung des sog. aktiven Sauerstoffs oder des Ozons im allgemeinen.

Frage 69. Was kann man über die Entdeckung des sog. aktiven Sauerstoffs, des Ozons, im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des sog. aktiven Sauerstoffs, des Ozons, kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Der sog. aktive Sauerstoff, das Ozon, wurde 1840, nach anderen schon 1839, von Professor *Schönbein* in Basel zuerst entdeckt, indem er darüber Untersuchungen anstellte, von welchem Körper der eigentümliche Geruch herrühren mag (siehe Erkl. 292), welcher entsteht, wenn Elektrisiermaschinen in Betrieb gesetzt werden (siehe Antwort auf Frage 61).

Ueber die Resultate der ausgeführten Untersuchungen machte *Schönbein* 1840 der Akademie in München Mitteilung, indem er eine Abhandlung einreichte, worin er unter anderem zeigte, dass der Geruch, welcher von Elektrisiermaschinen verbreitet wird, sobald dieselben in Betrieb gesetzt werden, von einem Gas herkommt, welches auch entsteht, wenn Wasser auf elektrischem Wege zersetzt wird (siehe Experiment 13 und Erkl. 153), mithin durch elektrische Wirkung sich

Erkl. 292. *Van Marum* hatte bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die Beobachtung gemacht, dass Sauerstoffgas, durch welches elektrische Funken hindurchgehen, einen eigentümlichen Geruch annimmt und Quecksilber angreift.

Erkl. 293. *Schönbeins* Abhandlung, welche er der Münchener Akademie 1840 einsandte, verbreitete sich über das Vorkommen, die Eigenschaften und die Bildungsweise des Ozons im allgemeinen zutreffend. Nur über die Natur des Ozons war er irriger Anschauung, indem er es einmal als ein besonderes neues Element, ein andermal als eine Verbindung des Stickstoffs etc. betrachtete.

bilden müsse, und dass mit diesem Gas geschwängerte Luft, Stärkekleister, welcher Jodkalium enthält, gebläut bezw. aus Jodkalium Jod ausgeschieden wird (siehe Erkl. 255).

Ueber die Natur des neuentdeckten Körpers, des Ozons, worüber *Schönbein* irriger Ansicht gewesen ist (siehe Erkl. 293), gaben *Andrew* und *Tait* 1860 zuerst darüber Aufschluss, dass das Ozon verdichteter reiner Sauerstoff ist (siehe Antwort auf Frage 58).

Weitere Untersuchungen, welche über das Ozon durch *v. Babo*, *Claus*, *Soret*, *Meissner* und *Brodie* ausgeführt worden sind, führten zu dem gleichen Resultate, zu welchem *Andrew* und *Tait* gelangt waren.

Erkl. 294. *Marignac* und *de la Rive* erkannten schon 1845, dass das Ozon sich aus reinem gewöhnlichen Sauerstoff ebenso gut darstellen lässt als aus atmosphärischer Luft.

B. Ueber den Wasserstoff oder das Hydrogen.

Symbol = H. Atomgewicht = 1. (Einwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Wasserstoffs im allgemeinen.

Frage 70. Wie kommt der Wasserstoff in der Natur vor?

Antwort. Der Wasserstoff oder das Hydrogen (siehe die Erkl. 295 und 296) kommt in der Natur vor:

a). in ungebundenem oder freiem Zustande und

b). in chemisch gebundenem Zustand, d. h. in Verbindung mit anderen chemischen Elementen.

In ungebundenem oder freiem Zustand kommt er vor, in ganz geringen Mengen in den Gasen, welche Petroleumquellen und Vulkanen entsteigen, ferner eingeschlossen im Steinsalz (siehe Erkl. 297) von Wieliczka etc., und in chemisch gebundenem Zustand im Wasser und allen tierischen und pflanzlichen Stoffen (siehe die Erkl. 298—301).

Erkl. 295. Der Name „Wasserstoff" wurde diesem chemischen Element gegeben, weil es, an der Luft verbrannt, Wasser bildet. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt (siehe Erkl. 296).

Erkl. 296. Die Namen „Hydrium", „Hydrogen" und „Hydrogenium" sind von dem griech. ὕδωρ (hydor) = Wasser und γεννάω (gennáo) = ich erzeuge gebildet worden.

Erkl. 297. „Steinsalz" (latein. sal gemmae) ist Kochsalz (Chlornatrium, NaCl), welches fertig gebildet in der Erde vorkommt und bergmännisch gebaut (ausgegraben) wird. Da nun das in dem Bergwerk von Wieliczka in Oesterreich vorgefundene Steinsalz ausser Wasserstoffgas überhaupt viel Gas eingeschlossen enthält, welches beim Auflösen des Salzes mit knisterndem Geräusch entweicht, so wird solches Steinsalz von Wieliczka auch „Knistersalz" genannt. Ausführliches über das Steinsalz wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 298. Freien ungebundenen Wasserstoff hat man auch in dem Meteoreisen von Lenarto gefunden, welches ihn absorbiert (siehe Erkl. 161) enthält.

Erkl. 299. Neuere spektralanalytische Untersuchungen (siehe Erkl. 300) haben ergeben, dass sich in der Atmosphäre der Fixsterne, wie z. B.

der Sonne, grosse Mengen freien Wasserstoffs vorfinden, indem aus dem Innern der Sonne mächtige Ströme Wasserstoffgas aufsteigen, welche eine Höhe von neun und mehr Meilen erreichen und die sog. Protuberanzen (Erhöhungen, Hervorragungen) darstellen, die von der Erde aus wahrgenommen werden.

Erkl. 300. Ueber die Ausführung der spektralanalytischen Untersuchungen wird in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie ausführliches gesagt, welches über die optische oder Spektral-Analysis handelt.

Erkl. 301. Die Menge Wasserstoff, welche sich auf der Erde vorfindet, ist sehr gross, denn die ungeheuren Wassermengen bestehen allein schon aus 11 Prozent des Gewichts des Wasserstoffs, indem 18 Gewichtsteile Wasser (H_2O = 2 Gewichtsteile Wasserstoff und 16 Gewichtsteile Sauerstoff) 2 Gewichtsteile Wasserstoff enthalten. Ausserdem bestehen alle Pflanzen und Tiere, die sog. Erdöle, die Kohlen etc. etc. ebenfalls zum grossen Teil aus Wasserstoff.

2). Ueber die Gewinnung des Wasserstoffs im allgemeinen.

Frage 71. Welches sind die verschiedenen Darstellungs- oder Gewinnungsmethoden des reinen Wasserstoffs?

Antwort. Die verschiedenen Methoden (siehe Erkl. 90), nach welchen man reinen Wasserstoff darstellen oder gewinnen kann, sind unter anderen folgende:

1). Die Methode: durch Zersetzung von Wasser mittels Metallen bei gewöhnlicher Lufttemperatur (siehe Antwort auf die Fragen 72 und 73);

2). die Methode: durch Zersetzung des Wassers mittels Metallen bei der Temperatur siedenden Wassers (siehe Antwort auf die Fragen 74 und 75);

3). die Methode: durch Zersetzung des Wassers mittels Metallen bei Glühhitze (siehe Antwort auf die Fragen 76 und 77 und die Erkl. 302 und 315);

4). die Methode: durch Zersetzung des Wassers mittels des elektrischen Stroms (siehe Antwort auf die Frage 78);

5). die Methode: durch Zersetzung von Säuren (siehe Erkl. 303) mittels Metallen bei gewöhnlicher Lufttemperatur (siehe Antwort auf die Fragen 79 und 80).

Erkl. 302. Man kann auch Wasserstoffgas erzeugen, indem man Wasserdampf über glühende Kohlen leitet. Da aber das nach dieser Methode erhaltene Wasserstoffgas mit anderen Gasen gemischt ist, so hat dasselbe nur eine technische Bedeutung. Ausführliches über das auf diese Weise gewonnene Gas, welches man auch einfach „Wassergas“ nennt, wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 303. Unter „Säure“ versteht man im allgemeinen eine chemische Verbindung, welche aus Elementen der Gruppe der Metalloiden (siehe Antwort auf Frage 30) besteht und saure Eigenschaften zeigt. Ausführliches über die „Säuren“ wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Anmerkung 13. Da die Explosionen, welche durch Entzünden bezw. Verbrennen von Wasserstoffgas eintreten, wenn dasselbe mit atmosphärischer Luft oder anderen Gasen gemischt ist, sehr heftig und lebensgefährlich sind, so werden dem Experimentierenden folgende Vorsichtsmassregeln zur besonderen Beachtung dringend empfohlen.

Vorsichtsmassregeln:

1). Man sorge vor allen Dingen, dass der Entwickelungsapparat in seinen geschlossenen Verbindungen dicht ist, damit keine atmosphärische Luft eindringen kann.

2). Man vermeide es, in die Nähe von gefüllten Wasserstoffgas-Entwickelungs- oder Aufbewahrungsapparaten Feuer bezw. brennende Körper zu bringen und versuche unter keinen Umständen, durch Entzündungsversuche, wie z. B. durch Hineinhalten brennender Körper, sich überzeugen zu wollen, ob in einem Apparat, der bereits zur Wasserstoffdarstellung oder Aufbewahrung gebraucht war, noch Wasserstoffgas enthalten ist, indem, im Falle sich noch ein Rest von Wasserstoffgas vorfindet, zu welchem dann atmosphärische Luft eingedrungen ist, durch Entzünden dieses Gasgemisches eine ausserordentlich heftige Explosion erfolgen kann.

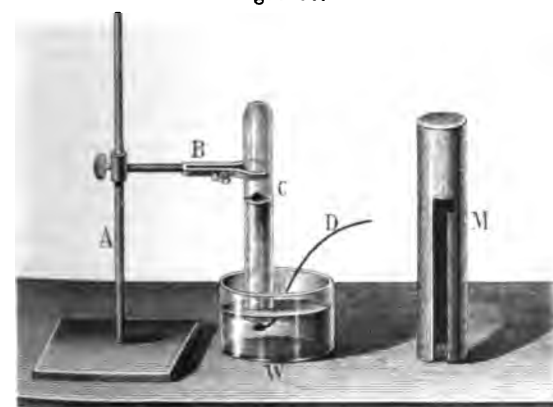
3). Man stelle nicht zu grosse Quantitäten Wasserstoff dar und lasse auf jeden Fall vorerst die Gasentwickelung längere Zeit andauern, ehe man Gas auffängt, damit die in dem Apparat vorhandene atmosphärische Luft durch entwickeltes Wasserstoffgas vollkommen verdrängt wird.

4). Beim Entzünden sichere man die Röhre, welche zum Vorrat des Entwickelungsgefässes führt, gegen das Zurückbrennen der Flamme durch in dieselbe eingestopfte Baumwolle (siehe Erkl. 304 und die folgenden Abschnitte).

Erkl. 304. Eine grössere Sicherheit gegen das Zurückbrennen der Flamme in das Innere eines Wasserstoff-Entwickelungs- oder Aufbewahrungsgefässes kann man erzielen, wenn man in die Röhre, worin der Wasserstoff entzündet wird, ausser Baumwolle noch mehrere Scheibchen von ganz engem Drahtnetz hineinschiebt.

Frage 72. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels Metallen bei gewöhnlicher Lufttemperatur zeigen?

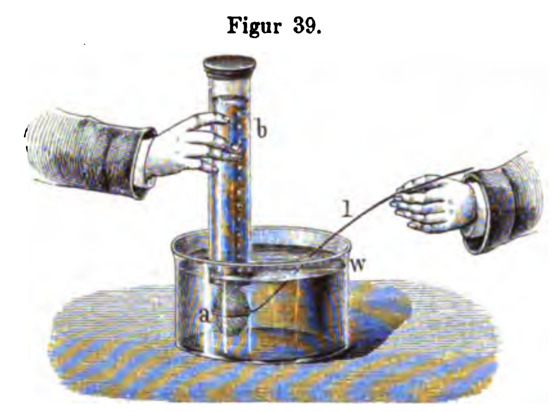
Figur 38.



Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels Metallen bei gewöhnlicher Lufttemperatur kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 33. Man fülle den Cylinder C des durch die Fig. 38 dargestellten Apparats mit Wasser, stülpe ihn hierauf, wie in der Erklärung 97 bereits näher angegeben ist, in die pneumatische Wanne W und befestige ihn mittels des mit einer verstellbaren Klammer versehenen Trägers B des Stativs A, siehe Fig. 38. Bringt man alsdann ein etwa erbsengrosses Stück Natriummetall (siehe Erkl. 305), welches von der ihm in der Regel anhaftenden Kruste sorgfältig befreit und gereinigt ist, entweder mit einem ∾ förmig gebogenen Draht, woran es angespiesst

Figur 39.



ist, siehe Fig. 38 D, in den Glascylinder C, indem man mit dem angespiessten Natriummetallstückchen schnell durch das Wasser unter die Cylinderöffnung hineinlangt und es dort abstreift (siehe die Erkl. 306 und 307), oder schliesst man, wie in Fig. 39 gezeigt ist, einige Stückchen Natriummetall in den doppelten Sieblöffel I a ein (siehe Erkl. 308) und hält denselben in das Wasser der pneumatischen Wanne W dicht unter den Auffangcylinder C, siehe Fig. 39, so wird:

a). im ersten Fall das im Wasser schwimmende Natriummetallstückchen rasch und unter Zischen in dem Wasser des Cylinders C aufsteigen und dann bald verschwinden und gleichzeitig in dem oberen Cylinderteil sich Gas bilden, welches Wasserstoff ist; und

b). im zweiten Fall das im Sieblöffel eingeschlossene Natriummetall a, siehe Fig. 39, ebenfalls unter zischendem Geräusch bald verschwinden und sich dabei Wasserstoffgas entwickeln, welches in Form von Luftblasen in dem Cylinder b aufsteigt und sich darin sammelt.

Erkl. 305. Das Natrium (Na) ist ein silberweisses weiches, leicht knet- und schneidbares Metall, welches wegen seiner Eigenschaft, sich leicht mit Sauerstoff zu verbinden (siehe Experiment 23 und Erkl. 222), stets unter Petroleum aufbewahrt wird, muss sowohl von der weissen Kruste, als auch von anhaftendem Petroleum vollständig befreit werden, indem diese Verunreinigungen leicht Anlass zu Explosionen geben. Man schneide daher die Versuchsstücke von einer Natriumstange ab, welche einen reinen und vollkommen dichten Schnitt zeigt, und prüfe dasselbe, indem man kleine Stückchen auf Wasser wirft und beobachtet, ob es ruhig verbrennt (siehe Erkl. 306).

Erkl. 306. Um gegen jede Explosionsgefahr gesichert zu sein, kann man den in der Fig. 38 dargestellten Blechcylinder M über den Glascylinder C jedesmal so lange aufsetzen, bis die Natriumstückchen vollkommen verschwunden sind.

Erkl. 307. Das Einführen von Natriummetall in den Cylinder C wird so oft wiederholt, bis eine genügende Wasserstoffmenge gebildet, bezw. bis der grösste Teil des Wassers aus dem Cylinder C von gebildetem Wasserstoff verdrängt ist.

Erkl. 308. Wird das Natriummetall, wie in der Fig. 39 gezeigt ist, in einen Sieblöffel eingeschlossen, so ist eine Gefahr der Explosion nicht vorhanden. Nur muss man darauf bedacht sein, immer nur höchstens zwei erbsengrosse Stücke Natriummetall auf einmal zu verwenden und nach jeder Wiederholung (siehe Erkl. 309) den Sieblöffel jedesmal gut abzutrocknen.

Frage 73. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 33?

Erkl. 309. Ausführliches über das bei Ausführung des Experiments 33 entstehende Natriumhydrat (Natriumhydroxyd) oder Aetznatron wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 33 besteht darin, dass sich das chemische Element Natrium (Na) mit dem Sauerstoff des Wassers (H_2O) verbindet, indem die chemische

Erkl. 309a. Unter einer „chemischen Gleichung“ versteht man im allgemeinen die Bezeichnung eines oder mehrerer chemischer Prozesse durch Symbole und Formeln (siehe Antwort auf die Fragen 26, 27 und 28).

Affinität (siehe Erkl. 25) zwischen den Elementen Sauerstoff und Natrium grösser ist, als zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, infolgedessen, wie durch die folgende chemische Gleichung (siehe Erkl. 309a), welche den obenerwähnten chemischen Prozess darstellt, gezeigt wird, Wasserstoff sich ausscheidet:

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Natrium}\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H_{H}O\\H_{H}O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{2 Molekule}\\\text{Wasser}\end{matrix} = \left.\begin{matrix}NaHO\\NaHO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{2 Molekule}\\\text{Natriumhydrat}\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Wasserstoff}\end{matrix}$$

oder:

$$Na\,2 + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$$

oder:

$$Na + H_2O = NaOH + H$$

(siehe Erkl. 309).

Frage 74. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels **Metallen** bei der **Temperatur siedenden Wassers** zeigen?

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels **Metallen** bei der **Temperatur siedenden Wassers** kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 34. Man fülle von dem durch die Fig. 40 dargestellten und in der Erkl. 310 näher beschriebenen Apparat vorerst den Glaskolben A $^1/_3$ voll mit Wasser, dann die Uförmig gebogene Röhre UU mit fein zerschnittenem Magnesiummetall (siehe Erkl. 313), und schliesslich das Becherglas B, die pneumatische Wanne W und den Auffangcylinder C mit Wasser.

Hierauf verbinde man mittels durchbohrter Korke die Röhre R mit dem Verbindungsstück V und letzteres wiederum mit dem linken Schenkel der Uförmig gebogenen und mit Magnesiummetall gefüllten Röhre UU, und schliesslich den rechten Schenkel der Uförmigen Röhre UU mit der zur pneumatischen Wanne führenden Röhre r.

Man setze nun die mit Magnesium gefüllte Uförmige Röhre UU, welche mit den Röhren R, V und r verbunden ist, in das mit Wasser gefüllte Becherglas B ein, verbinde die Röhre R mit dem Glaskolben A und führe die Röhre r in die pneumatische Wanne W zu dem Cylinder C.

Erwärmt man alsdann, nachdem der Apparat, wie oben angegeben, zusammengestellt und richtig geschlossen ist, mittels der Gas-

Erkl. 310. Der durch die Fig. 40 dargestellte **Apparat**, welcher zur Darstellung von Wasserstoff mittels Magnesiummetall und Wasserdampf dient, besteht im wesentlichen:

1). aus der Kochflasche (Glaskolben) A, welche aus gutgekühltem Glas dargestellt und mit der sog. Sicherheitsröhre S (siehe Erkl. 311) versehen ist, und welche, von einem Stativ gehalten, über einer Gaslampe auf einem Drahtnetz steht (siehe Erkl. 312);
2). aus der Verbindungsröhre R;
3). aus dem Verbindungsstück V;
4). aus der Uförmigen Röhre UU;
5). aus dem mit Wasser gefüllten und auf einem mit Drahtnetz überdeckten Dreifuss über einer Gaslampe stehenden Becherglas B, worin die Röhre UU eingesenkt ist;
6). aus der Leitungsröhre r;
7). aus der pneumatischen Wanne W (siehe Erkl. 96) und
8). aus dem von einem Stativ gehaltenen Auffangcylinder C.

Erkl. 311. Die Sicherheitsröhre S dient drei Zwecken:

1). sie verhindert, dass beim Aufhören der Dampfentwickelung und bei eintretender Abkühlung des Apparats Wasser aus dem Auffangcylinder C zurückgesaugt wird, indem sie der atmosphärischen Luft durch das Wasser des Glaskolbens A nach dem Apparat leicht Eintritt gestattet;
2). sie verhindert eine Explosion, im Falle

die mit Magnesium gefüllte Röhre einen Dampfdurchgang nicht mehr gestattet, und

3). sie ermöglicht ein Nachfüllen von Wasser in den Glaskolben A, ohne den Apparat auseinander nehmen zu müssen.

Erkl. 312. Man thut gut, in allen Fällen, wo man Glasgefässe über einer Flamme erhitzen will, ein Drahtnetz unterzulegen, indem dasselbe eine Ausbreitung der Flamme und infolgedessen eine Wärmeverteilung bewirkt, wodurch das betreffende Gefäss langsamer und gleichmässiger erwärmt und ein Zerspringen desselben verhindert wird.

Erkl. 313. Man nehme zum Füllen der Röhre UU, siehe Fig. 40, Magnesiumband, d. i. in lange Bänder ausgewalztes Magnesiummetall, welches mit einer Schere in feine Schnitzel zerschnitten ist, indem besonders bei der Oxydation (siehe Erkl. 287) des Magnesiummetalls durch den Wasserdampf die Röhre sich leicht verstopft. Ausführliches über das Magnesium wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

lampen zuerst das Wasser in dem Becherglas B und dann das Wasser in dem Glaskolben A zum Kochen, so wird man die Beobachtung machen, dass Wasserdampf aus dem Glaskolben A mittels der Röhren R und V durch die Uförmige Röhre UU, worin sich das erwärmte Magnesiummetall befindet, hindurchgetrieben wird und dass gleichzeitig in dem Auffangcylinder C Gasblasen aufsteigen und das Magnesiummetall in der Röhre UU eine hellere kreideähnliche Farbe annimmt.

Man entferne die ersten Mengen Gas, die überwiegend aus atmosphärischer Luft bestehen, welche im Apparat vorhanden war [siehe Anmerkung 13 unter 3).], und benütze das später gewonnene Gas, welches ziemlich reiner Wasserstoff ist (siehe die Erkl. 314 bis 316 und Antwort auf die folgende Frage 70).

Figur 40.



Erkl. 314. Bei Versuchen mit Wasserstoffgas, welches nach der Methode des nebenstehend beschriebenen Experiments 34 dargestellt ist, verwende man stets nur kleine Quantitäten und unter keinen Umständen die zuerst gewonnene Gasmenge, da es leicht vorkommen kann, dass derselben noch atmosphärische Luft aus dem Apparat beigemischt ist, was bei der ersten Menge immer der Fall ist, welches heftige Explosionen bei dem Entzünden veranlassen könnte.

Erkl. 315. Wasserstoffgas kann man unter anderem durch Zersetzung von Wasser mittels Metallen bei Siedehitze darstellen, wenn man in einem mit Kalilauge zum Teil gefüllten Glas-

kölbchen ein Gemisch von Eisenfeile mit gepulvertem Zink (Zinkstaub) oder Aluminiummetall in feinen Blechschnitzeln (siehe Erkl. 316) kocht. Verschliesst man das Glaskölbchen mit einem Kork, in welchem sich eine in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre befindet, die mit etwas Baumwolle ausgefüllt ist [siehe Anmerkung 13 unter 4).] und entzündet man das entweichende Gas, nachdem die Wasserstoffentwickelung einige Zeit gedauert hat, so dass alle atmosphärische Luft aus dem Kolben verdrängt ist, so brennt dasselbe mit schwach leuchtender Flamme, siehe Fig. 42. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 316. Die Entwickelung von Wasserstoffgas mittels Aluminium geht sehr stürmisch von statten, so dass man darauf achten muss, dass die aufgesteckte Röhre sich nicht verstopft und der Kolben explodiert.

Frage 75. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 34?

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 34 besteht darin, dass infolge grösserer chemischer Affinität (siehe Erkl. 25) zwischen dem Magnesium (Mg) und dem Sauerstoff des Wassers das Magnesium sich mit Sauerstoff verbindet, bezw. den letzteren aus seiner Verbindung mit Wasserstoff, dem Wasser, lostrennt, wodurch der Wasserstoff vom Sauerstoff befreit wird und entweicht.

Erkl. 317. Ausführliches über die in nebenstehender Antwort erwähnten Magnesiumverbindungen wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Diesen chemischen Vorgang kann man durch folgende Gleichungen erläutern:

$$\mathrm{Mg}\left\{\begin{matrix}\text{1 Atom}\\\text{Magnesium}\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\mathrm{O}\left\}\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Wasser}\end{matrix}\right. = \mathrm{MgO}\left\{\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Magnesium-}\\\text{oxyd}\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Wasserstoff}\end{matrix}\right.$$

oder:

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

Da nun das in Wasser zur Entstehung kommende Magnesiumoxyd aber in dem Augenblick seiner Bildung wieder in Magnesiumhydrat (Hydroxyd) $Mg(OH)_2$ übergeht, und zwar nach folgender Gleichung:

$$\mathrm{MgO}\left\{\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Magnesium-}\\\text{oxyd}\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Wasser}\end{matrix}\right. = \mathrm{Mg}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\left\}\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Magnesium-}\\\text{hydrat}\end{matrix}\right.$$

oder:

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

so kann man den chemischen Vorgang als einen einzigen Prozess auch durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\mathrm{Mg}\left\{\begin{matrix}\text{1 Atom}\\\text{Magnesium}\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\mathrm{O}\;\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\mathrm{O}\left\}\begin{matrix}\text{2 Molekule}\\\text{Wasser}\end{matrix}\right. = \mathrm{Mg}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Magnesium-}\\\text{hydrat}\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{1 Molekul}\\\text{Wasserstoff}\end{matrix}\right.$$

oder:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

(siehe die Erkl. 317, 318 u. 321).

Erkl. 318. Bei Ausführung des Experiments 34 wird nicht aller Wasserdampf, der das Magnesium durchstreicht, zersetzt. Man macht daher die Wahrnehmung, dass die anfänglich grösseren Luftblasen, welche aus unzersetztem Wasserdampf und Wasserstoff bestehen, beim Aufsteigen im Wasser des Cylinders C sich, infolge Verdichtung des Wasserdampfes, verkleinern. Der Versuch wird daher abgebrochen, sobald die Gasansammlung im Auffangcylinder C aufhört.

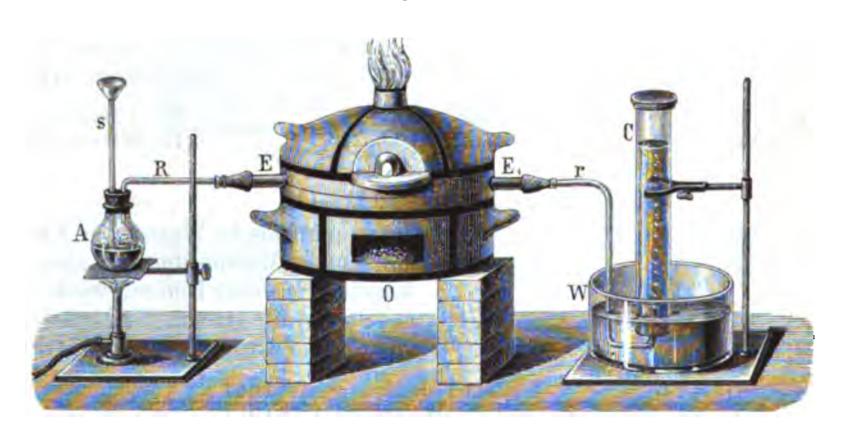
Erkl. 319. Grössere Wasserstoffmengen lassen sich mit Vorteil durch das Experiment 34 nicht gewinnen, indem das Magnesium bald mit einer Schichte von Magnesiumhydrat eingekleidet wird, wodurch die Einwirkung des unzersetzten Magnesiums auf den Wasserdampf fast vollständig aufhört.

Frage 76. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels Metallen bei Glühhitze zeigen?

Erkl. 320. Der zu dem nebenstehenden Experiment benutzte und durch die Fig. 41 dargestellte Apparat besteht:

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung von Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels Metallen bei Glühhitze kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:


Figur 41.



1). aus der mit Wasser gefüllten Kochflasche A mit der Sicherheitsröhre S (siehe Erklärung 321),
2). aus der Verbindungsröhre R,
3). aus der eisernen Röhre EE_1 (siehe Erkl. 324),
4). aus der Glasröhre r,
5). aus der pneumatischen Wanne W mit dem Auffangcylinder C, und
6). aus dem mit Kohlen heizbaren sog. Windofen O, von welchem der obere Teil, die sog. Kapelle, abnehmbar ist, um die Eisenröhre einlegen zu können.

Experiment 35. Man fülle die eiserne Röhre EE_1 des durch die Fig. 41 dargestellten und in der Erkl. 320 näher beschriebenen Apparats mit Eisendrehspänen (siehe die Erkl. 322 u. 325) durch genügend dichtes Einstopfen und verbinde dieselbe mittels feuerfesten Kitts (siehe Erkl. 323) mit den Glasröhren R und r. Hierauf lege man, wie in der Fig. 41 gezeigt ist, die Eisenröhre EE_1 in das Feuer des sog. Windofens O, bedecke dieselbe vollständig mit Holzkohlen und ver-

Erkl. 321. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments muss die Sicherheitsröhre S unter allen Umständen auf den Glaskolben A aufgesteckt werden, indem durch ein Zurücksaugen von Wasser in das glühende Eisenrohr eine heftige Explosion unausbleiblich wäre (siehe Erkl. 311).

Erkl. 322. Die Eisendrehspäne, welche in jeder Maschinenfabrik leicht erhältlich sind, eignen sich besser zur Beschickung der Eisenröhre als Draht etc., indem dieselben, wenn auch recht festgestopft, immer noch durchlässig für den Wasserdampf bleiben und demselben ausserordentlich viel Berührungsfläche bieten.

Erkl. 323. Einen feuerfesten und ziemlich dichten Kitt kann man sich darstellen, wenn man gewöhnlichen Töpferthon mit sog. Wasserglas zu einer festen Masse zusammenknetet. Man befestigt die Glasröhren zuerst mit etwas sog. Asbest und bestreicht und umwickelt die Verbindungsstelle recht dicht mit erwähntem Kitt.

Erkl. 324. Als Eisenröhre benutzt man am einfachsten ein Stück gewöhnliches Wasser- oder Gasrohr, welches einen Durchmesser von ungefähr 3 Centimeter hat und an beiden Enden durch abschraubbare engere Stücke zur Aufnahme der Glasröhren verjüngt (verengert) ist.

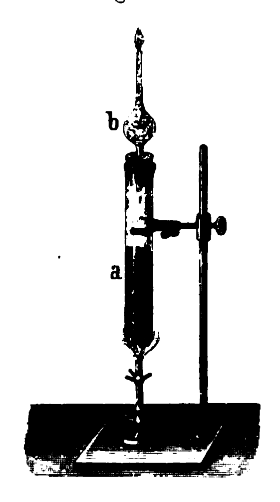
Erkl. 325. Man kann auch statt Eisendrehspänen Kupferdrehspäne zum Füllen der Eisenröhre benutzen.

Erkl. 326. Die Darstellung von Wasserstoffgas nach der bei dem Experiment 35 angewandten Methode ist nicht sehr lohnend und liefert kein reines Gas. Die ersten Quantitäten des gewonnenen Wasserstoffs sind immer mit atmosphärischer Luft gemischt, welche in dem Apparat vorhanden war, so dass ihre Verwendung zu anderen Versuchen sehr bedenklich ist. Ausserdem hat der auf diese Weise gewonnene Wasserstoff einen eigentümlichen Geruch, welcher von Kalkwasserstoffgas herrührt, das sich aus dem Kohlenstoffgehalt des Eisens bildet. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 327. Kleinere Mengen reinen Wasserstoffs lassen sich leicht darstellen, wenn man ein Gemisch von 20 Teilen Eisenfeile mit 1 Teil feinzeriebenem Kaliumhydrat, KOH (Aetzkalium), wie durch die Fig. 42 gezeigt ist, in den Reagenscylinder a schüttet, denselben mit einem durchbohrten Kork schliesst, worin sich die in eine Spitze ausgezogene Kugelröhre b, welche mit Baumwolle ausgestopft ist, eingesteckt befindet (siehe Erkl. 328), und das Gemisch von Eisenfeile mit Aetzkalium stark erhitzt. Bringt man, nachdem man die Gasentwickelung zur Verdrängung der atmosphärischen Luft aus dem Apparat einige Zeit hat dauern lassen, einen brennenden Holzspan an die Spitze der Kugelröhre b, so nimmt man ein fast farbloses Flämmchen brennenden Wasser-

binde die Glasröhre R mit dem Glaskolben A und die Röhre r mit der pneumatischen Wanne W bezw. dem mit Wasser gefüllten Cylinder C. Erhitzt man nun das Wasser in dem Glaskolben A zum Kochen, so wird der Wasserdampf durch die Glasröhre R in die glühende Eisenröhre EE_1 gelangen, mithin darin mit den ebenfalls glühenden Eisendrehspänen in Berührung kommen und aus dem Eisenrohrende E_1 Gas entweichen, welches Wasserstoffgas ist, das durch die Glasröhre r nach der pneumatischen Wanne W bezw. dem Auffangcylinder C gelangt, indem es in dem Wasser desselben in Form von Luftblasen aufsteigt. Entfernt man die ersten Gasmengen, welche mit atmosphärischer Luft, die in dem Apparat noch vorhanden war, gemischt sind und sammelt man die später entwickelten Gasmengen, so erhält man ziemlich reines Wasserstoffgas (siehe die Erkl. 321—327 und Anmerkung 13).

Figur 42.



stoffs wahr. Dieser Versuch ist ziemlich gefahrlos.

Erkl. 328. Die mit Baumwolle ausgestopfte Kugelröhre hat den Zweck, einesteils kondensierte Wasserdämpfe zurückzuhalten und andernteils auch gegen das Zurückbrennen der Flamme zu schützen.

Frage 77. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 35?

Erkl. 329. Wenn in einer chemischen Gleichung (siehe Erkl. 309a) vor der Bezeichnung irgend eines Elements oder Molekuls eine Zahl steht, so bedeutet dieses, dass das hinter dieser Zahl stehende sovielmal gesetzt werden soll, als die vorstehende Zahl angibt. Es bedeutet daher 3 Fe 3 Atome Eisen und $4\,H_2O$ 4 Molekule Wasser $= 8 \times H$ und $4 \times O$ (siehe auch Erkl. 277).

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 35 besteht darin, dass sich das glühende Eisen, infolge steigender chemischer Affinität zum Sauerstoff des Wassers, mit dem Sauerstoff, wie durch die folgende chemische Gleichung dargestellt ist, verbindet, wodurch Wasserstoff in Freiheit gesetzt und ausgeschieden wird (siehe auch Antwort der Frage 75).

$$\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\\Fe\end{matrix}\right\}\text{3 Atome Eisen} + \left.\begin{matrix}{}^{H}_{H}O\\{}^{H}_{H}O\\{}^{H}_{H}O\\{}^{H}_{H}O\end{matrix}\right\}\text{4 Molekule Wasser} = \left.\begin{matrix}Fe\,{}^{O}_{O}\\Fe\,O\\Fe\,O\end{matrix}\right\}\text{1 Molekul Eisenoxyd-oxydul} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\text{4 Molekule Wasserstoff}$$

oder:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

(siehe Erkl. 329).

Frage 78. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels des elektrischen Stroms zeigen?

Erkl. 330. Die verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) zur Füllung des Apparats, siehe Fig. 44, stellt man sich dar, indem man mit 12 Gewichtsteilen Wasser 1 Gewichtsteil konzentrierte Schwefelsäure mischt (siehe die Erkl. 35 und 142 und Experiment 1).

Erkl. 331. Der durch die Fig. 43 dargestellte Apparat, welcher unter anderem zur Gewinnung von Wasserstoff auf elektrolytischem Weg dient (siehe Erkl. 144), besteht:

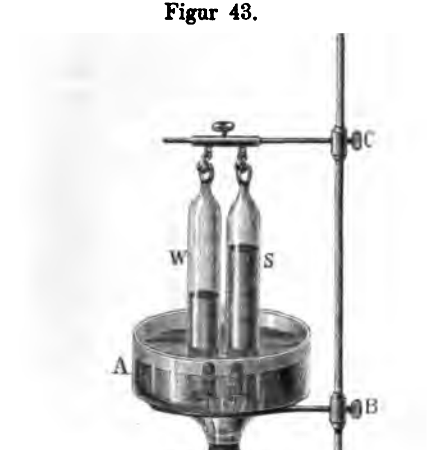
1). aus dem trichterförmigen Glasgefäss A, das unten mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist und von dem Stativarm B getragen wird,
2). aus den an dem Stativarm C aufgehängten, oben geschlossenen und unten offenen Glascylindern W und S, und
3). aus den beiden in die Cylinder W und S hineinragenden und an den Platindrähten $-p$ und $+p$, welche durch den durch-

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Wasser mittels des elektrischen Stroms, kann man durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 36. Man hängt die mit verdünnter Schwefelsäure (siehe Erkl. 330) gefüllten Glascylinder W und S des durch die Fig. 43 dargestellten und in der Erkl. 331 näher beschriebenen Apparats so in das ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte sog. Trichtergefäss A hinein, siehe Fig. 43, dass die Elektroden (siehe die Erkl. 144 und 147) $-p$ und $+p$ in die Cylinder W und S hineinragen und zwar in der Weise, dass man die gefüllten Cylinder mit dem Daumen schliesst, umkehrt, dann unter Wasser den Finger wieder entfernt und dieselben hierauf unter Wasser über die Elektroden überstülpt und mit den anderen Enden oben an die Haken des Stativarms e einhängt oder man

bohrten Kork führen und vom äusseren Korkende bis zum Innern des Apparats in Glasröhren eingeschmolzen sind, angelöteten Platinblechstreifen, den sogen. Elektroden (siehe Erkl. 145).

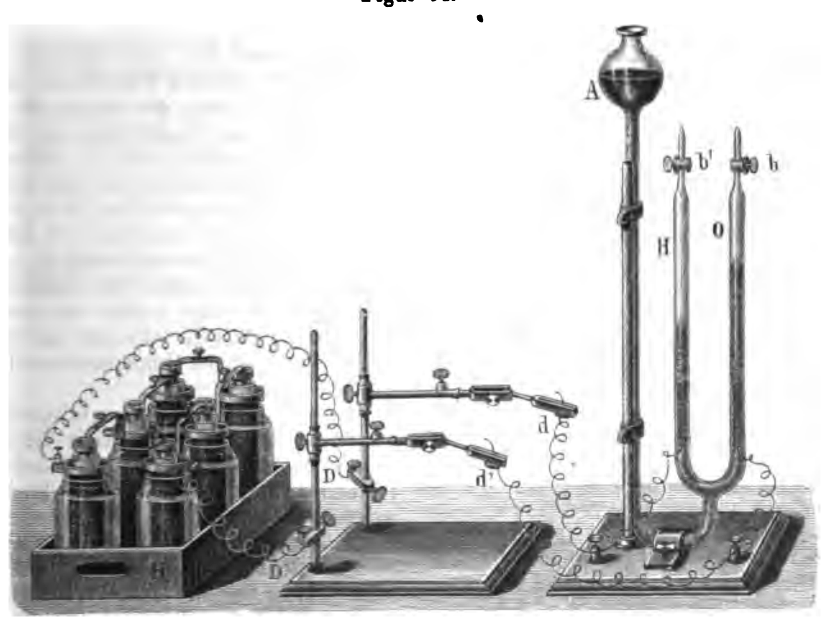
Figur 43.



füllt den durch die Fig. 44 dargestellten und in der Erkl. 143 näher beschriebenen Apparat, wie bei dem Experiment 13 bereits angegeben ist, mit verdünnter Schwefelsäure (siehe Experiment 13).

Verbindet man alsdann, siehe Fig. 43, die negative Elektrode —p des Cylinders W mit dem negativen Pol (Zinkpol) und die positive Elektrode + p des Cylinders S mit dem positiven Pol (Kohlenpol) einer galvanischen Batterie (siehe Erkl. 148) mittels eines Kupferdrahts bezw. mittels der bei —p und +p befindlichen sog. Polschrauben, oder verbindet man die Leitungsdrähte d und d' des durch die Fig. 44 dargestellten Apparats mit den Leitungsdrähten D und D' der galvanischen Batterie, siehe Fig. 44, so wird man die Wahrnehmung machen, dass an den Elektroden in den Cylindern W und S des Apparats, siehe Fig. 43, bezw. an den Elektroden der Röhrenschenkel H und O des Apparats, siehe Fig. 44, sich Gas entwickelt und die Röhren allmählich erfüllt, von welchem dasjenige der Röhre W bezw. H Wasserstoff und dasjenige der Röhre O bezw. S Sauerstoff ist, welche sich nach der in Erkl. 155 aufgestellten Hypothese ausgeschieden haben (siehe Experiment 13 und die Erkl. 139—158).

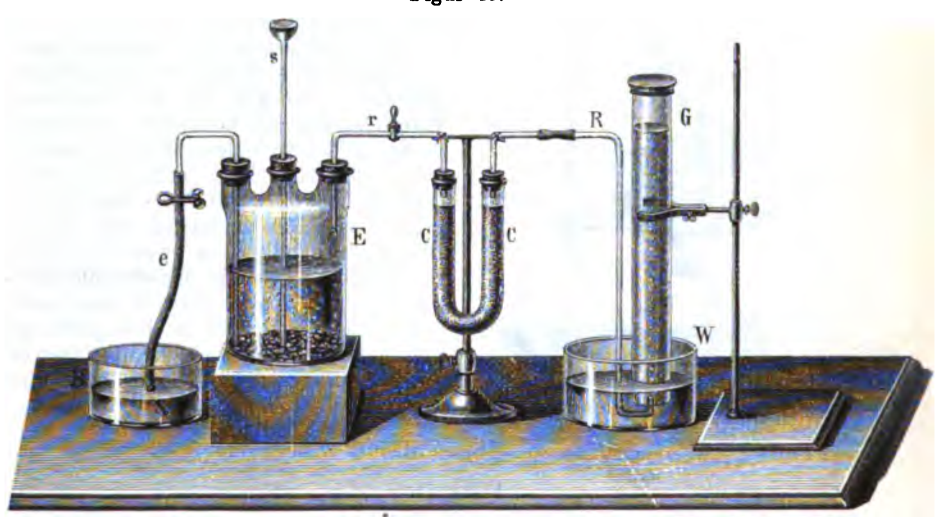
Figur 44.



Frage 79. Durch welches Experiment kann man die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Säuren mittels Metallen bei gewöhnlicher Lufttemperatur zeigen?

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung von reinem Wasserstoff nach der Methode des Zersetzens von Säuren (siehe Erkl. 303) mittels Metallen bei gewöhnlicher Lufttemperatur kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Figur 45.



Erkl. 332. Das Wort „tubuliert" kommt von dem latein. „tubulus" (von tubus = die Röhre) = das kurze Röhrchen und bedeutet einen kurzen röhrenförmigen Aufsatz an einer Retorte oder einer Gasentbindungsflasche.

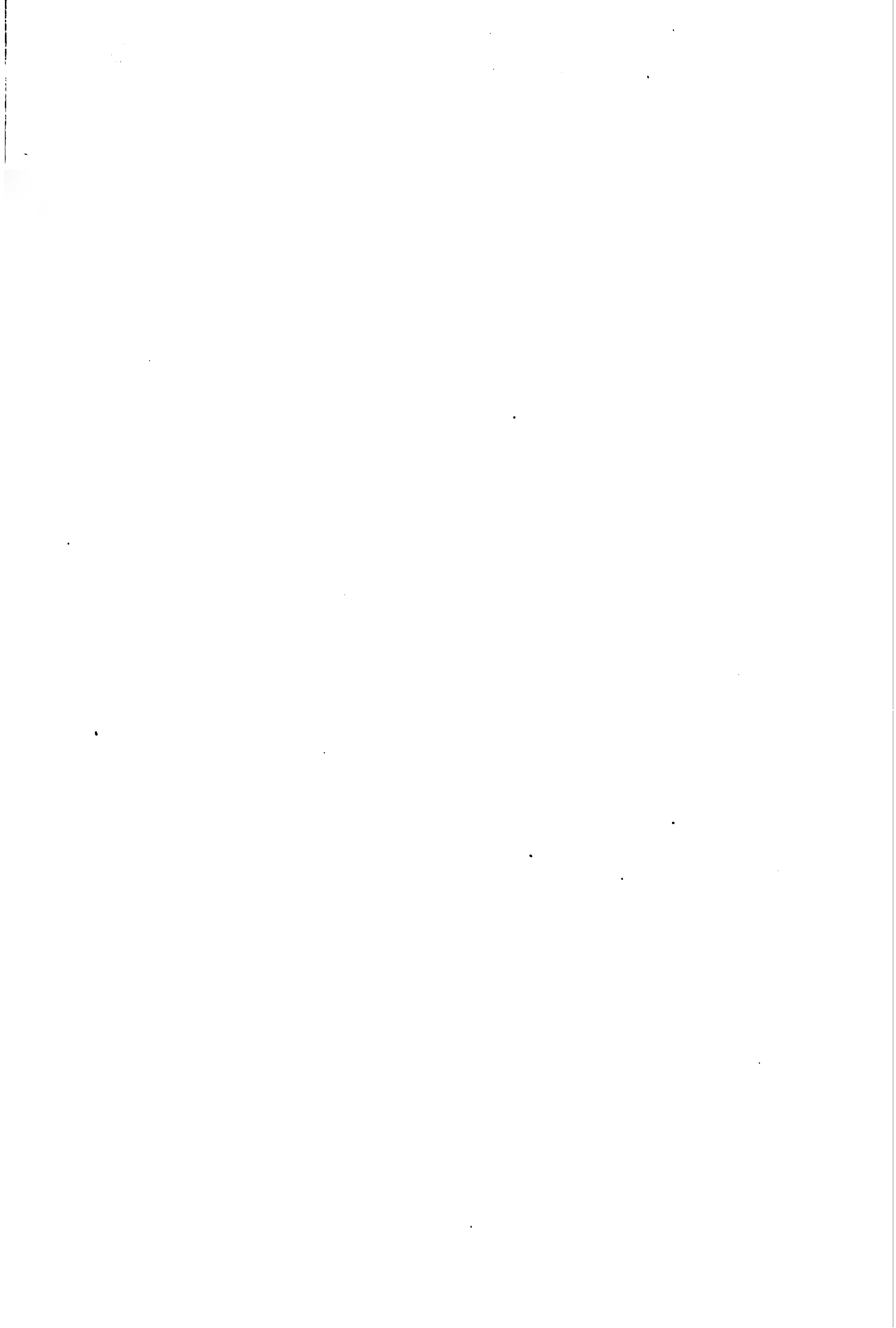
Erkl. 333. Der durch die Fig. 45 dargestellte Apparat, welcher unter anderem zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 37 dient, besteht:

1). aus der dreifach tubulierten Woulfschen Flasche E, der sog. Gasentbindungsflasche, in welcher die Zersetzung der Schwefelsäure durch das metallische Zink erfolgt;
2). aus der langen Trichterröhre s, welche bis auf den Boden der Woulfschen Flasche reicht und zum Eingiessen der Säuren dient;
3). aus der rechtwinklig gebogenen und ebenfalls bis zum Boden der Woulfschen Flasche reichenden Glasröhre mit dem Gummischlauch e, woran eine Verschlussklammer angebracht ist und welche zur Entleerung der Flüssigkeit aus der Woulfschen Flasche dient (siehe Erkl. 334);
4). aus dem Glasgefäss B, worin die mittels des Gummischlauchs e entleerte Flüssigkeit aufgenommen wird;

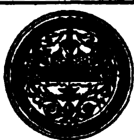
Experiment 37. Man fülle die dreifach tubulierte Woulfsche Flasche E (siehe die Erkl. 264 und 332) des durch die Fig. 45 dargestellten und in der Erkl. 333 näher beschriebenen Apparats circa $^1/_5$ voll mit Zinkschnitzeln oder zerkleinertem (gekörntem) geschmolzenen Zink (siehe Erkl. 335), und führe in den einen mit durchbohrtem Kork versehenen Tubulus die rechtwinklig gebogene Glasröhre e ein, welche bis zum Boden der Woulfschen Flasche reicht und woran der in das Glasgefäss B führende und mit einer Klammer versehene Gummischlauch befestigt ist, siehe Fig. 45.

Alsdann setze man in den mittleren Tubulus mittels durchbohrtem Kork die ebenfalls bis zum Boden der Woulfschen Flasche hinabreichende und oben zu einem Trichter erweiterte Röhre s ein und verbinde hierauf die U förmig gebogene und mit Chlorcalcium gefüllte Röhre C C (siehe Erkl. 336) einerseits mittels der mit Hahn versehenen rechtwinklig gebogenen Röhre r mit dem letzten Tubulus der Woulfschen Flasche und anderer-

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



283. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Forts. von Heft 282. — Seite 81—96. Mit 16 Figuren.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 282. — Seite 81—96. Mit 16 Figuren.

Inhalt: Elementar- oder Experimental-Chemie. — Ueber die Gewinnung des Wasserstoffs im allgemeinen (Fortsetzung). — Ueber die Eigenschaften des Wasserstoffs im allgemeinen.

Stuttgart 1886.

Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.

Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte 1—26[illegible] kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle** Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — **nach** besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die **gehabten Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

5). aus der mit einem Hahn versehenen Gasleitungsröhre r;
6). aus der mit Chlorcalcium gefüllten U förmigen Röhre C C (siehe Erkl. 336);
7). aus der zur pneumatischen Wanne W und in den Auffangcylinder G führenden Röhre R; und
8). aus der pneumatischen Wanne W und dem Auffangcylinder G.

Erkl. 334. Da die im Entwickelungsgefäss durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure entstehende Lösung, wenn zu konzentriert, schliesslich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das metallische Zink hemmt oder verlangsamt, so ist es nötig, bei längerer Fortsetzung der Wasserstoffentwickelung von Zeit zu Zeit die entstandene Zinksalzlösung (siehe Antw. der folgenden Frage) zu entleeren und zwar besonders nach Beendigung des Experiments. Die Entleerung bewirkt man einfach dadurch, dass man den Hahn der Röhre r schliesst, siehe Fig. 45, und gleichzeitig die Verschlussklammer am Kautschukschlauch e offen hält. Es drückt dann das entwickelte Wasserstoffgas die Flüssigkeit durch die Röhre e nach dem Gefäss B heraus.

Erkl. 335. Das zu dem Experiment 37 erforderliche Zink verkleinert man sich entweder durch Zerschneiden von Zinkblech mit einer Blechschere oder durch Ausgiessen von geschmolzenem Zink in Wasser.

Erkl. 336. Da Chlorcalcium die Eigenschaft hat, Gasen, mit denen es in Berührung gebracht wird, die Feuchtigkeit zu entziehen, so lässt man das in dem Experiment 37 gewonnene Wasserstoffgas eine Röhre, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist, passieren, wodurch es von Wasserdampfgehalt befreit wird.

Erkl. 337. Wenn man das durch die Chlorcalciumröhre hindurchgeleitete Wasserstoffgas vollkommen trocken erhalten will, so muss es über Quecksilber, mit dem die pneumatische Wanne und der Auffangcylinder gefüllt sind, aufgefangen werden. Man wählt dann aber einen engeren Auffangcylinder, um weniger Quecksilber zu gebrauchen.

Erkl. 338. Die zur Darstellung von Wasserstoff aus Schwefelsäure und Zink erforderliche verdünnte Schwefelsäure stellt man sich durch Zusammenmischen von 1 Gewichtsteil gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure mit 9 Gewichtsteilen Wasser dar (siehe Experiment 1 und Erkl. 3).

Erkl. 339. Die Einwirkung von Zink und Schwefelsäure aufeinander, bezw. die Wasserstoffentwickelung kann man b e d e u t e n d beschleunigen, wenn man in das Entwickelungsgefäss zu dem Zink entweder ein Stückchen Platinblech oder einige Tropfen Platinchlorid hinzufügt. Es bildet dann das Platinblech, bezw. der von dem Platinchlorid auf dem metallischen Zink erzeugte dünne Platinüberzug

seits mit der zur pneumatischen Wanne W und zu dem Auffangcylinder G führenden Gasleitungsröhre R (siehe Erkl. 337).

Giesst man hierauf, nachdem man den Glashahn der Röhre r offen gestellt hat, durch die Trichterröhre s zu dem Zink in der Woulfschen Flasche verdünnte Schwefelsäure (siehe Erkl. 338), so wird man beobachten, dass eine lebhafte Entwickelung eines Gases stattfindet, welches Wasserstoff ist, und sich im Auffangcylinder G ansammelt (siehe Erkl. 341).

Das vorstehende Experiment kann man auch in folgender Weise ausführen:

Man fülle durch die seitliche Oeffnung e die Kugel b des unteren Teils d, a, b des durch die Figur 46 dargestellten und in der Erklärung 342 näher beschriebenen sogenannten K i p p schen A p p a r a t s mit gekörntem Zink (siehe Erkl. 335) und verbinde mittels durchbohrtem Kork die mit Hahn versehene Gasleitungsröhre r mit dem Tubulus e der Kugel b (siehe Erkl. 332).

Giesst man alsdann in das obere Kugelgefäss, welches mit dem unteren Apparatteil d durch einen bei c dicht eingeschliffenen Röhrenfortsatz in Verbindung steht, verdünnte Schwefelsäure (siehe die Erkl. 338 bis 341) und schliesst den Apparat, nachdem man den Hahn der Röhre r offen gestellt hat, indem man den durchbohrten Kork mit der Sicherheitsröhre s (siehe Erkl. 311) einsetzt, so wird die eingegossene verdünnte Schwefelsäure zunächst die Kugel d anfüllen und dann allmählich das Zink in der Kugel b erreichen und damit Wasserstoff entwickeln, welcher bei e in die Röhre r einströmt und die Schwefelsäure der Flasche S (siehe Erkl. 256) passierend durch die Röhre R nach dem Cylinder C der pneumatischen Wanne W gelangt (siehe Erklärung 343).

mit dem Zink ein galvanisches Element, welches die Zersetzung der Schwefelsäure befördert. Ausführliches hierüber findet man in dieser Encyklopädie in denjenigen Lehrbüchern von Dr. *May*, welche über die Kontaktelektricität etc. handeln (siehe Erkl. 340).

Erkl. 340. Wenn man zur Beschleunigung der Wasserstoffentwickelung Platinchlorid dem Gemisch von Zink und Schwefelsäure zusetzen will, so achte man darauf, dass dieses nur allmählich geschieht, da sonst die Gasentwickelung so stürmisch auftritt, dass ein Uebersteigen der Flüssigkeit in die Röhrenleitung stattfindet.

Erkl. 341. Man kann auch zur Wasserstoffgewinnung Chlorwasserstoffsäure und Zink oder Chlorwasserstoffsäure und Eisen oder Schwefelsäure und Eisen verwenden. Immerhin ist die Methode der Darstellung aus Schwefelsäure und Zink die empfehlenswertere, da das damit gewonnene Wasserstoffgas am leichtesten gereinigt werden kann bezw. am reinsten ist.


Figur 46.



Erkl. 342. Der durch die Fig. 46 dargestellte sog. Kippsche Apparat, welcher hauptsächlich dann benützt wird, wenn man häufiger Wasserstoff bedarf, ist folgendermassen eingerichtet:

Der untere Apparatteil besteht aus zwei aneinander geschmolzenen Glaskugeln, welche miteinander in Verbindung stehen. Die Kugel d, woran sich auch der Fuss befindet, hat seitlich eine mit einem Stopfen verschlossene Oeffnung, durch welche die Entleerung erfolgt, während die Kugel b, in welcher sich das Zink befindet und worin die Wasserstoffentwickelung stattfindet, seitlich oben mit dem Tubulus e versehen ist.

Der obere Apparatteil besteht aus einer Glas-

kugel, welche unten in eine offene Röhre ausgezogen ist, die bei c in den Hals der Kugel b dicht eingeschliffen ist und durch die Kugelverbindung bei a hindurchreicht.

Die obere Kugel ist mit durchbohrtem Kork versehen, in welchen die Sicherheitsröhre s eingesteckt ist.

Die Flasche S enthält konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen des Wasserstoffgases (siehe Erkl. 256) und ist durch die mit Hahn versehene und in die Schwefelsäure eintauchende Röhre r mit dem Tubulus e des Apparats verbunden. Die pneumatische Wanne W mit dem Cylinder C steht durch die Röhre R ebenfalls mit der sog. Trockenflasche S in Verbindung, jedoch so, dass die Röhre R nicht in die Schwefelsäure der Flasche S eintaucht.

Giesst man nun Säure in die obere Kugelflasche, so steigt dieselbe, nachdem die Flasche d gefüllt ist, bei weiterem Hinzufüllen durch den Zwischenraum zwischen Flaschenhals und Röhre bei a zu dem Zink und entwickelt Wasserstoffgas. Beim Oeffnen des Hahns der Röhre r entweicht dann die in dem Apparat noch vorhandene atmosphärische Luft und Wasserstoffgas durch den Tubulus e. Nachdem dann der Apparat einige Zeit im Gang gewesen ist, kann man beliebig und so lange reines Wasserstoffgas gewinnen, als noch ungelöstes metallisches Zink in der Kugel b vorrätig ist. Das Gas, welches die mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllte Flasche S passiert, wird durch die Schwefelsäure von Feuchtigkeit befreit. Will man die Wasserstoffentwickelung einstellen, so hat man nur nötig, den Hahn der Röhre r zu schliessen, wodurch in der Kugel b infolge der Entwickelung von Wasserstoffgas Druck erzeugt wird, welcher die Schwefelsäure aus der Kugel d durch die Röhre nach der oberen Kugel des Apparats hinaufdrückt, so dass die Schwefelsäure aus der Kugel b, in welcher sich das Zink befindet, wieder heraustritt und eine weitere Gasentwickelung aufhört. Gegen das Verstopfen der Röhre durch auskristallisierendes Zinksalz schützt man dieselbe einfach dadurch, dass man in dieselbe einen blanken Kupferdraht einsteckt.

Erkl. 343. Einen sehr einfachen Apparat zur Darstellung von Wasserstoff hat Professor Dr. *Heumann* in Zürich eingeführt. Die Einrichtung desselben ist folgende:

Zwei am Boden tubulierte (siehe Erkl. 332) grössere Flaschen S und Z, siehe Fig. 47, sind mit durchbohrten Korken verschlossen und mittels in dieselben eingeführter Glasröhrenstückchen durch den Gummischlauch r miteinander verbunden. Die oben offene Glasflasche S wird mit verdünnter Schwefelsäure (siehe Erkl. 338), und die Flasche Z, welche oben mit durchbohrtem Kork, in welchen eine Röhre mit dem Glashahn h eingesteckt ist, woran sich der Gummischlauch R befindet, bis über den Tubulus mit Holzkohlen- oder Bimssteinstückchen (siehe Erkl. 344) und darüber mit gekörntem Zink

Figur 47.



gefüllt, siehe Fig. 47. Oeffnet man dann den Hahn h, so steigt die verdünnte Schwefelsäure durch den Gummischlauch r zum Zink der Flasche Z hinüber und entwickelt Wasserstoff, welcher dem Gummischlauch R entströmt. Schliesst man den Hahn h wieder, so wird, ähnlich wie bei dem Kippschen Apparat (siehe Erkl. 342 und Fig. 46) durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas die Schwefelsäure wieder in die Flasche S zurückgedrängt und dadurch die weitere Gasentwickelung aufgehoben. Durch Höher- oder Niederstellen der Flasche S, bezw. durch Heben und Senken derselben kann man den Gasdruck bequem erhöhen oder vermindern.

Erkl. 344. Die Schicht von Holzkohle oder Bimsstein, worauf das gekörnte Zink in der Flasche Z aufgeschichtet ist, hat den Zweck, bei der Beendigung der Wasserstoffentwickelung das Zink von der weiteren Berührung mit dem Rest der Schwefelsäure, welcher am Boden der Flasche noch zurückbleibt, zu trennen.

Frage 80. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 37?

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 37 besteht einfach darin, dass in der verwendeten Schwefelsäure (H_2SO_4) der Wasserstoff durch Metall ersetzt und frei gemacht wird, während sich der Säurerest (SO_4) der Schwefelsäure (H_2SO_4) mit dem Zink (Zn) zu schwefelsaurem Zinkoxyd (Zinksulfat, $ZnSO_4$) nach folgender chemischer Gleichung verbindet:

Zn	+	H_2SO_4	=	$ZnSO_4$	+	H_2.
1 Atom = 65 Gewichtsteile Zink		1 Molekul = 98 Gewichtsteile Schwefelsäure		1 Molekul = 161 Gewichtsteile schwefelsaures Zinkoxyd		2 Atome (1 Molekul) = 2 Gewichtsteile Wasserstoff

(siehe die Erkl. 345 u. 346, Antwort auf Frage 17 und Abschnitt K).

Erkl. 345. Hat man bei Ausführung des Experiments 37 statt Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure (HCl) und statt Zink Eisen angewendet (siehe Erkl. 341), so verlaufen die chemischen Prozesse nach folgenden Gleichungen:

Zn	+	$2\,HCl$	=	$ZnCl_2$	+	$2\,H$
1 Atom = 65 Gewichtsteile Zink		2 Molek. = 73 Gewichtsteile Chlorwasserstoffsäure		1 Molek. = 136 Gewichtsteile Zinkchlorid		2 Atome = 2 Gewichtsteile Wasserstoff

und

Fe	+	H_2SO_4	=	$FeSO_4$	+	$2\,H$
1 Atom = 56 Gewichtsteile Eisen		1 Molekul = 98 Gewichtsteile Schwefelsäure		1 Molek. = 152 Gewichtsteile schwefelsaures Eisenoxydul		2 Atome = 2 Gewichtsteile Wasserstoff

und

Fe	+	$2\,HCl$	=	$FeCl_2$	+	$2\,H$
1 Atom = 56 Gewichtsteile Eisen		2 Molek. = 73 Gewichtsteile Chlorwasserstoffsäure		1 Molek. = 127 Gewichtsteile Eisenchlorür		2 Atome = 2 Gewichtsteile Wasserstoff

(siehe Antwort auf die Fragen 27 und 28).

Erkl 346. Ausserdem entsteht freier Wasserstoff bei der Gährung und Zersetzung vieler organischer Stoffe. *Ruge* hat z. B. ansehnliche Mengen davon in den Darmgasen von Menschen und Hunden beobachtet und zwar Mengen bis zu 54 Prozent.

---

3). Ueber die Eigenschaften des Wasserstoffs im allgemeinen.

Frage 81. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften des Wasserstoffs oder Hydrogens?

Erkl. 347. Der Wasserstoff wurde in kleiner Menge von *Cailletet* in Paris in derselben Weise wie der Sauerstoff (siehe Experiment 17) mittels des durch die Fig. 21 dargestellten Apparats verdichtet.

Grössere Mengen verdichteten Wasserstoffs stellte *Raoul Pictet* in Genf dar unter Anwendung eines Drucks von 650 Atmosphären und einer Kälte von — 140° Celsius, welche er durch Verdampfen von flüssigem Stickoxydul, mit dem die Verdichtungsröhre umgeben war, erzeugte. Die von *Pictet* erzielte blaue metallische Flüssigkeit des verdichteten Wasserstoffs entströmte bei dem Oeffnen des Hahns dem Verdichtungsrohr in einem 12 Centimeter langen blauen Strahl und bildete dabei zum Teil feste hagelkörnerförmige Massen, welche wie Schrotkörner mit prasselndem Geräusch niederfielen.

Erkl. 348. Es wiegen bei einer Temperatur von 0° und einem Barometerstand von 760 mm:

1 Liter atmosphärische Luft = 1,293 Gramm,
1 „ Wasserstoff = 0,0896 „

Setzt man für das Gewicht eines gleichen Volumens (Raumteils) Luft = 1, so beträgt das Volumengewicht des Wasserstoffs = 0,0693. Der Wasserstoff ist somit $14\frac{1}{2}$ mal leichter als die atmosphärische Luft, 16 mal leichter als Sauerstoff und 241573 mal leichter als Platin.

Erkl. 349. Man hat die spezifischen Gewichte (siehe Erkl. 78) der Gase auch auf Wasserstoff, für den man = 1 setzte, bezogen, so dass die Zahlen, welche das spezifische Gewicht der Gase auf Wasserstoff bezogen angeben, ausdrücken, wievielmal schwerer die Gase als Wasserstoff sind.

Erkl. 350. Das Wort „reduzierend“ kommt von dem latein. „reduco“ (reducĕre) = zurückführen und bezeichnet die Zurückführung eines chemischen Körpers in die frühere Form. Hier bedeutet es die Zurückverwandlung der Metalloxyde (siehe Erkl. 351) in Metalle, bezw. die Befreiung des Metalls von mit ihm verbundenem Sauerstoff.

Erkl. 351. Unter Metalloxyde versteht man im allgemeinen Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff (siehe Erkl. 82). Ausführliches über Oxyde wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Antwort. Die wichtigsten Eigenschaften des Wasserstoffs oder Hydrogens (siehe die Erkl. 295 und 296) sind folgende:

1). Der Wasserstoff ist unter gewöhnlichem Luftdruck und bei gewöhnlicher Lufttemperatur gasförmig und farb-, geruch- und geschmacklos;

2). der Wasserstoff lässt sich, auf eine Temperatur von — 140° Cels. abgekühlt, mit einem Druck von 650 Atmosphären zu einer metallähnlichen stahlblauen Flüssigkeit kondensieren, welche bei plötzlicher Druckverminderung zu einer metallähnlichen Masse erstarrt (siehe Erkl. 347);

3). der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper und 14,5 mal leichter als atmosphärische Luft (siehe die Erkl. 348 und 349 und Antwort auf Frage 82);

4). an der atmosphärischen Luft entzündet, verbrennt der Wasserstoff mit schwach leuchtender, aber grosse Hitze entwickelnder Flamme zu Wasser, indem er sich mit Sauerstoff verbindet, während er für sich allein die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag und bereits brennende Körper in reinem Wasserstoffgas wieder verlöschen (siehe Antwort auf Frage 83 und Erkl. 327);

5). in einer offenen Glasröhre entzündet, verbrennt er in der hinzuströmenden atmosphärischen Luft unter schwachen, aber regelmässigen Explosionen, so dass die Glasröhre in Schwingungen gerät und laut tönt (siehe Antwort auf Frage 84);

6). mit reinem Sauerstoff oder stark sauerstoffhaltigen Gasen vermischt, verbrennt der Wasserstoff unter heftiger Explosion und Entwickelung von grosser Hitze (siehe Antwort auf die Fragen 85 und 86 und die Erkl. 371 und 372);

7). der Wasserstoff hat eine sehr grosse Affinität zu Sauerstoff und wirkt daher

Erkl. 352. Wasser absorbiert nur 1,9 Volumenprozent Wasserstoff (100 Volumina Wasser absorbieren 1,9 Volumen Wasserstoff). Palladium, welches auf elektrolytischem Weg ausgeschieden ist, absorbiert im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 100° Celsius bis zum 982fachen seines Volumens Wasserstoff. Ausführliches hierüber wird in demjenigen Abschnitt gesagt, welcher über das Palladium handelt.

Erkl. 353. Platinschwamm ist feinzerteiltes Platinmetall. Man kann es unter anderem einfach in der Weise darstellen, dass man Ammoniumplatinchlorid glüht, wodurch es als eine graue schwammige zusammendrückbare Masse gewonnen wird. Ausführliches hierüber wird in demjenigen Abschnitt dieses Lehrbuchs gesagt, welcher über das Platin handelt.

Erkl. 354. Der Wasserstoff wirkt, mit atmosphärischer Luft eingeatmet, direkt nicht giftig, wohl aber insofern nachteilig, als durch eine grössere Beimengung desselben in der zum Atmen gebrauchten Luft das Verhältnis des zur Atmung unentbehrlichen Sauerstoffgehalts verringert wird. Es würde daher die ausschliessliche Einatmung reinen Wasserstoffs in ganz kurzer Zeit den Tod durch Ersticken herbeiführen.

reduzierend (siehe Erkl. 350), besonders auf zum Glühen erhitzte Verbindungen desselben mit Metallen, die sog. Metalloxyde (siehe Erkl. 351), indem er denselben den Sauerstoff leicht wieder entzieht (siehe Antwort auf die Fragen 87 und 88);

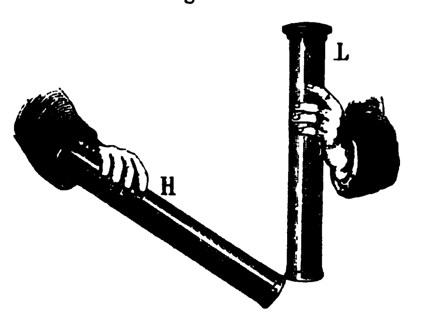
8). er wird von Wasser nur wenig, jedoch mehr von einigen Metallen absorbiert (siehe Erkl. 352). Mit Platinschwamm (siehe Erkl. 353) und anderen feinzerteilten Metallen in Berührung gebracht, versetzt er dieselben ins Glühen und entzündet sich schliesslich selbst dabei (siehe Antwort auf Frage 89);

9). er durchdringt leichter und schneller als andere Gase mit ziemlicher Gewalt poröse Körper (siehe Antwort auf Frage 90);

10). er kann ohne Nachteil eingeatmet werden (wirkt also nicht giftig), vermag aber nicht die Atmung zu unterhalten (siehe Erkl. 354).

Frage 82. Durch welche Experimente kann man zeigen, dass Wasserstoff leichter ist als atmosphärische Luft?

Figur 48.



Erkl. 355. Beim Aufsteigen des Wasserstoffs aus dem Cylinder H in den Cylinder L, siehe Fig. 48, mischt sich dem Wasserstoffgas immerhin etwas atmosphärische Luft bei, aus welchem Grund die Verbrennung mit schwacher Explosion, bezw. unter leichtem Verpuffen vor sich geht.

Erkl. 355a. Zur Erzeugung von Seifenblasen kann man statt einfachem Seifenwasser (1 : 40) auch eine Lösung anwenden, welche man aus 1 Gewichtsteil guter Seife, 40 Gewichtsteilen Regen- oder destilliertem Wasser und 3 Gewichtsteilen Glycerin herstellt.

Antwort. Dass Wasserstoff leichter als atmosphärische Luft ist, kann man wie folgt experimentell nachweisen:

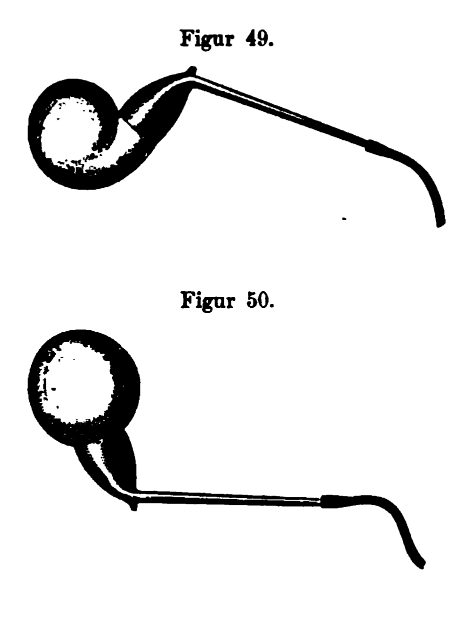
Experiment 38. Bringt man den mit der Oeffnung nach unten gehaltenen und mit Wasserstoff gefüllten Cylinder H mit dem offenen Ende an die Mündung des ebenfalls nach unten gekehrten, aber mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinders L, siehe Fig. 48, und neigt man dann den Cylinder H, wie in der Fig. 48 gezeigt ist, allmählich mit dem geschlossenen Ende abwärts, so steigt nach kurzer Zeit der leichtere Wasserstoff aus dem Cylinder H in den darüber gehaltenen und mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder L und bringt die schwerere Luft zum Herabsinken. Hält man nun in die Mündung des Cylinders L, welchen man zur Vorsorge mit einem Handtuch umwickelt hat, einen mit Spiritus befeuchteten und an einem Draht befestigten brennenden Docht, so verbrennt der in den Cylinder L hineingestiegene Wasserstoff mit schwacher Verpuffung (siehe Erkl. 355).

Experiment 39. Man verbinde mittels eines langen Kautschukschlauchs eine Thonpfeife mit dem Gasleitungsrohr eines mit Wasserstoff gefüllten Gasometers oder eines Apparats, worin Wasserstoff entwickelt wird (siehe die Experimente 34—37), tauche dieselbe in ziemlich konzentriertes Seifenwasser (siehe Erkl. 355[a]) und lasse so lange langsam Wasserstoffgas zuströmen, bis sich an der Thonpfeife eine Seifenblase gebildet hat und dieselbe das Bestreben zeigt, aufzusteigen, siehe Fig. 49.

Kehrt man nun das offene Ende der Thonpfeife mit der Seifenblase nach oben, siehe Fig. 50, so wird man die Wahrnehmung machen, dass die mit Wasserstoffgas gefüllte Seifenblase, wenn nicht von selbst, so doch nach kurzer Erschütterung der Thonpfeife, schnell in die Höhe steigt, siehe Fig. 51. Bringt man dann in die Nähe der aufsteigenden Seifenblase eine Flamme, siehe Fig. 51, so platzt die Seifenblase und es verbrennt der Wasserstoff unter schwacher Verpuffung.

Figur 49.

Figur 50.



Figur 51.



Experiment 40. Füllt man den von der atmosphärischen Luft durch Zusammendrücken befreiten Collodiumball B, siehe Fig. 52, um dessen röhrenförmiges Ende eine Schlinge gelegt ist, mit trockenem Wasserstoffgas, indem man denselben auf den rechtwinklig gebogenen Teil der Röhre C schiebt, welche mit Chlorcalcium gefüllt (siehe die Erkl. 336 u. 358) und mit dem Gasometer A (siehe die Erkl. 98, 99 und 231), worin sich Wasserstoffgas befindet, oder mit einem der bei den Experimenten 34—37 verwendeten Wasserstoffentwickelungsapparate verbunden ist, so steigt

Erkl. 356. Statt der käuflich zu habenden Collodiumbälle (siehe Erkl. 357) kann man auch grosse und leichte Fischblasen oder elastische Kautschukballons, wie solche auf den Jahrmärkten häufig zu sehen sind, verwenden.

Erkl. 357. Die Collodiumballons kann man sich, bei einigermassen Geschicklichkeit, auf folgende Weise selbst darstellen:

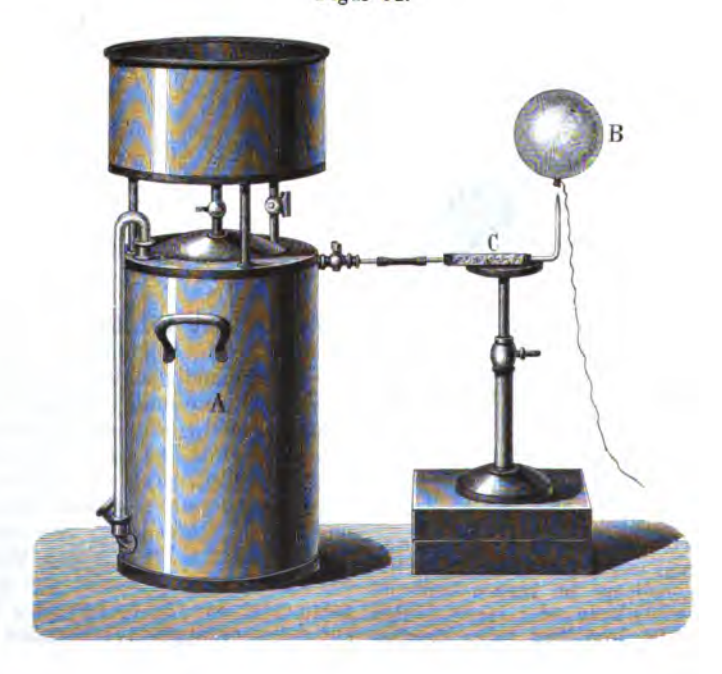
Man nehme einen reinen und vollkommen kugelförmigen und mit engerem Hals versehenen Glaskolben, welcher im Innern keinerlei Unebenheiten, wie Blasen oder rauhe Stellen hat, und giesse in denselben gutes ziemlich

konzentriertes Collodium, welchem auf 100 Gewichtsteile 1,0 Gew. Ricinusöl und 0,5 Gew. sogen. venetianischer Terpentin (Terebinthina laricina) hinzugefügt sind. Nachdem durch langsames Umherschwenken die inneren Wandungen des Glaskolbens mit Collodium vollständig befeuchtet sind, stelle man denselben so lange aufrecht auf ein Gestell über ein Gefäss, bis alles übrige Collodium ausgeflossen und die im Innern des Kolbens entstandene Collodiumhaut trocken geworden ist. Man löse hierauf am Rande des Ballons das Schlauchende der Collodiumhaut vorsichtig los und binde dasselbe mit einem Faden um eine über der Gasflamme etwas stumpf geschmolzene Glasröhre. Man saugt nun vorsichtig an der Glasröhre unter gleichzeitigem abwechselnden Eintauchen des Glaskolbens in heisses Wasser, wodurch sich der entstandene Collodiumballon von den Glaswänden loslöst. Gelingt es nicht, auf letztere Weise den Ballon von dem Glaskolben loszulösen, so versuche man am Kolbenhals zwischen dem losgelösten Teile der Collodiumhaut und der Glaswandung langsam Wasser einzufüllen, wodurch dann die Trennung erfolgt. Der Ballon muss vor dem Gebrauch getrocknet und von dem dickeren wulstigen Ende des Schlauchs befreit werden.

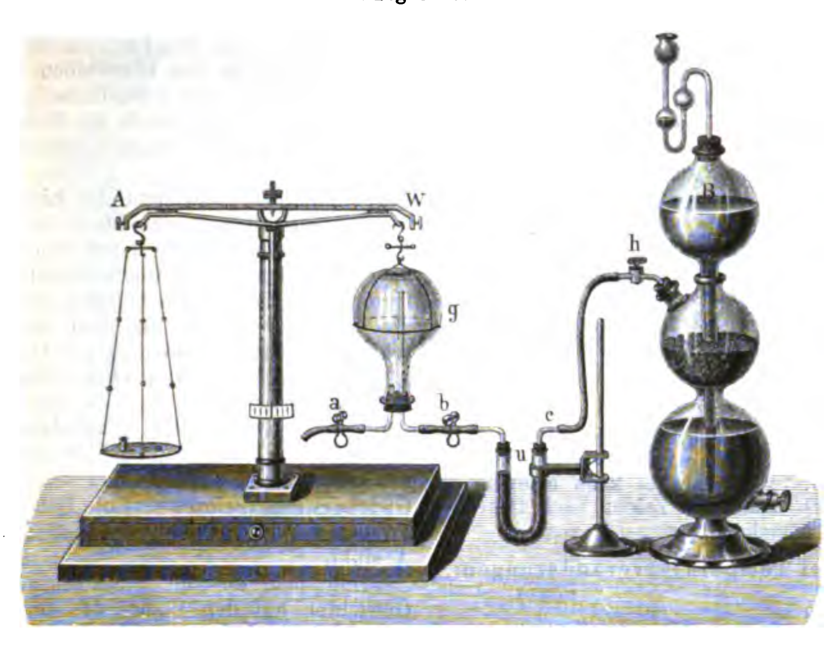
Erkl. 358. Die Füllung des Ballons muss bis zur straffen Anspannung desselben mit etwas Druck erfolgen, und zwar mit Wasserstoffgas, welches durch Chlorcalcium genügend getrocknet ist.

der Collodiumball, sobald er durch genügenden Gasdruck vollkommen gefüllt, die Schlinge zugezogen und der Ballon von der Röhre losgemacht ist, in die Höhe (siehe Erkl. 356).

Figur 52.



Figur 53.



Experiment 41. An dem Haken des Wagbalkenendes W, von welchem die Schale ausgehängt ist, siehe Fig. 53, befestige man mittels Platindraht den 1 Liter haltenden trockenen Glaskolben g, dessen Oeffnung nach unten gekehrt und mit einem doppeltdurchbohrten Kork verschlossen ist, in welchen zwei Glasröhren eingeschoben sind, an denen sich die Kautschukschläuche mit den Quetschhähnen a und b befinden und wovon die eine Röhre nur bis zum Innern, die andere aber bis zum Boden des Glaskolbens reicht.

Hierauf bringe man die Wage, welche einesteils an dem Wagbalkenende A mit der Wagschale und andernteils an dem Wagbalkenende W mit dem freischwebend aufgehängten Glaskolben g und den beiden mit Kautschukschläuchen und Quetschhähnen a und b versehenen Röhren belastet ist, durch Auflegen von Gewichten auf die Wagschale an A ins Gleichgewicht (siehe Erkl. 359).

Alsdann verbinde man, wie in der Fig. 53 gezeigt ist, den Kautschukschlauch b mit dem einen Schenkel der mit Chlorcalcium gefüllten U förmigen sogen. Trockenröhre u (siehe Erkl. 336), welche mit dem anderen Schenkel an der Röhre c durch Kautschukschlauch mit dem sog. Kippschen Wasserstoffentwickelungsapparat B verbunden ist (siehe Erkl. 342).

Erkl. 359. Eine Wage steht im Gleichgewicht, wenn die an dem Wagbalken befestigte Spitze, die sog. Wagezunge auf die Mitte der an der Wagsäule befindlichen und mit Teilungsstrichen versehenen sogen. Skala zeigt, siehe Fig. 53.

Erkl. 360. Bei 15° Temperatur und einem Barometerstand von 760 mm wiegen:

1 Liter atmosphärische Luft = 1,225 Gramm,
der Glaskolben g mit 1 Liter Wasserstoff gefüllt weniger . . . . = 1,140 „
mithin 1 Liter Wasserstoff = 0,085 Gramm.

Wenn man mit x das gefundene Gewicht von 1 Liter Wasserstoff bezeichnet, so ist:

$$x = 1{,}225 - 1{,}14 = 0{,}085$$

mithin:

$$\frac{1{,}225}{0{,}085} = 14{,}4$$

d. h.: Der Wasserstoff ist 14,4 mal so leicht als atmosphärische Luft (siehe Erkl. 361).

Erkl. 361. Weicht die herrschende Temperatur und der Barometerstand erheblich von 15° bezw. 760 mm ab, so kann man die dadurch sich ändernden Zahlen nach folgenden Formeln berechnen:

a). Bei Temperaturveränderungen:

1). für Luft $= \frac{1{,}2932}{1+0{,}003665 \cdot t^0}$

2). „ Wasserstoff $= \frac{0{,}0895}{1+0{,}003665 \cdot t^0}$

Hierbei bezeichnen dann:

t^0 die Temperatur,
1,2932 das Gewicht von 1 Liter Luft bei 0° und 760 mm Barometerstand,
0,0895 das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand.

b). Bei anderem Barometerstand:

Die auf die entsprechende Temperatur berechneten Zahlen werden dann noch mit dem Bruch $\frac{b}{760}$ multipliziert, in welchem b die betreffende Barometerhöhe bezeichnet.

Oeffnet man nun den Glashahn h und die beiden Quetschhähne a und b, so strömt Wasserstoffgas aus dem Entwickeler B durch h, c, u und b in den Glaskolben g hinein und drängt die darin befindliche schwerere atmosphärische Luft durch die Röhre bezw. durch den Kautschukschlauch a heraus (siehe Experiment 38).

Schliesst man, nachdem die Einströmung von Wasserstoffgas in den Glaskolben g circa 1 Minute gedauert hat, zuerst den Quetschhahn a, dann den Quetschhahn b und trennt man hierauf den Apparat, indem man die Trockenröhre u aus dem Kautschukschlauch b entfernt, so dass der Glaskolben g mit den Röhren, Kautschukschlauchteilen und Quetschhähnen a und b, wie anfänglich, wieder frei an dem Wagbalkenende W schwebt, so wird man die Wahrnehmung machen, dass die Wage das ursprüngliche Gleichgewicht verloren und die Belastung bei W sich vermindert hat, indem die Wage bei A sinkt.

Bringt man alsdann durch Auflegen von Gewichten auf den Boden des Glaskolbens g die Wage wieder ins Gleichgewicht, d. h. ersetzt man soviel an Gewicht, als der Glaskolben g durch die Verdrängung seines Inhalts von 1 Liter atmosphärischer Luft durch 1 Liter Wasserstoff verloren hat, so wird man zu dem Resultat gelangen, dass bei einer Temperatur von 15° Celsius und einem Barometerstand von 760 mm genau 1,14 Gramm, welche das Liter Wasserstoff weniger als das Liter atmosphärische Luft wiegt, erforderlich sind, und dass, da ein Liter atmosphärische Luft = 1,225 Gramm wiegt, ein Liter Wasserstoff = 0,085 Gramm wiegt, mithin 14,4 mal so leicht als atmosphärische Luft ist (siehe Erkl. 360).

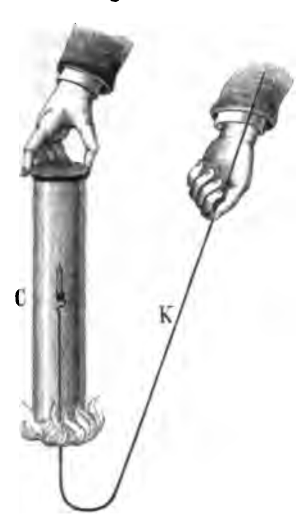
Frage 83. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass reiner Wasserstoff für sich allein die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, bezw. dass bereits brennende Körper in reinem Wasserstoff wieder verlöschen?

Antwort. Die in nebenstehender Frage erwähnte Eigenschaft des reinen Wasserstoffs in bezug auf die Verbrennung kann man wie folgt experimentell bestätigen:

Experiment 42. Füllt man den durch die Fig. 54 dargestellten Glascylinder C, wie in dem Experiment 37 gezeigt ist, mit reinem Wasserstoff und bringt man in denselben eine Flamme, indem man unmittelbar nach dem Herausheben des Cylinders aus der pneumatischen Wanne (siehe Erkl. 362) die an dem Draht K befestigte brennende Kerze

in den Cylinder C hineinreicht, siehe Fig. 54, so wird man die Beobachtung machen, dass sich zwar der Wasserstoff an der Oeffnung des Cylinders, wo die atmosphärische Luft freien Zutritt hat, entzündet und brennt, die brennende Kerze im Innern des Cylinders, wo reiner Wasserstoff ist, aber verlöscht, und dass die erlöschte Kerze, wenn wieder bis zur Flamme des brennenden Wasserstoffs abwärts gesenkt, sich abermals entzündet und in den mit Wasserstoff gefüllten Cylinderraum zurückgebracht wieder von neuem erlischt.


Figur 54.



Erkl. 362. Man muss bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 42 die Einführung der brennenden Kerze in den mit reinem Wasserstoff gefüllten Cylinder sofort nach dem Herausheben desselben aus der pneumatischen Wanne vornehmen, da bei längerem Zögern sich atmosphärische Luft dem Wasserstoff zumischt, welche dann Veranlassung zu einer Explosion geben würde.

Frage 84. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass durch das Verbrennen von Wasserstoff in einer offenen Röhre laute Töne entstehen?

Erkl. 363. Das bei nebenstehendem Experiment 43 zur Verbrennung zu verwendende Wasserstoffgas muss, ehe es zur Verbrennung gebracht wird, getrocknet werden, indem etwa vom ausströmenden Gase mitgerissene Feuchtigkeit den gleichmässigen Gasausfluss aus der Röhre f hemmt und das regelmässige Brennen der Flamme stört, wodurch der Versuch an Wirkung verliert.

Erkl. 364. Es ist zweckmässiger, eine aus Metall hergestellte Gasausströmungsröhre zu verwenden, siehe Fig. 55, indem an Röhren aus Glas infolge des Erhitzens die Oeffnung sich bald verengert oder gänzlich zuschmilzt.

Erkl. 365. Den durch die Figur 55 dargestellten Apparat nennt man der oft wohlklingenden Töne halber, welche damit erzeugt werden, „chemische Harmonika".

Antwort. Um zu zeigen, dass durch das Verbrennen von Wasserstoff in einer offenen Röhre laute Töne entstehen, kann man wie folgt verfahren:

Experiment 43. Entwickelt man Wasserstoff (siehe Experiment 37) in dem durch die Fig. 55 dargestellten Apparat (s. Erkl. 365), welcher aus der zweifach tubulierten Flasche W, einer sog. Woulfschen Flasche besteht (siehe Erkl. 264), worauf sich auf dem einen Tubulus (siehe Erkl. 332) die auf den Boden des Gefässes W reichende Sicherheitsröhre S (siehe Erkl. 311) und auf dem anderen Tubulus eine bajonettförmig gebogene Glasröhre mit der mit Chlorcalcium gefüllten Trockenröhre C (siehe die Erkl. 336 und 363) und der in letzterer eingesteckten und aus Metall hergestellten Gasausflussröhre f eingeführt befindet (siehe Erkl. 364), und entzündet man, nachdem die Wasserstoffentwickelung einige Zeit gewährt hat [siehe Anmerkung 13 unter 3).], das ausströmende

Figur 55.



Wasserstoffgas und hält man dann die Glasröhre R, wie in der Fig. 55 gezeigt ist, in der Weise über die Wasserstoffflamme, dass letztere in dem unteren Drittel der Röhre R brennt, so wird man die Wahrnehmung machen, dass die Röhre R auf grössere Entfernung hin deutlich vernehmbar tönt und sich allmählich besonders an den kühlen Teilen mit Wassertröpfchen beschlägt (siehe die Erkl. 366—369).

Erkl. 366. Ueber die Art und Weise, wie die Töne von einer Wasserstoffgasflamme in einer Glasröhre hervorgerufen werden, gehen die Ansichten immer noch auseinander. Man war lange Zeit der Meinung, dass diese Erscheinung eine dem Wasserstoff allein zukommende Eigenschaft sei; allein bei Versuchen mit anderen Gasen, wie z. B. mit Leuchtgas, hat man gefunden, dass auch damit in derselben Weise Glasröhren zum Ertönen gebracht werden können. *Tyndall* erklärt diese Erscheinung nach der Theorie der Zungenpfeife, indem er der in zitternder Bewegung brennenden Flamme die Rolle der Pfeifenzunge und der Glasröhre diejenige der Pfeifenröhre zuweist. *Wheatstone* und *Faraday* sind hingegen der Ansicht, dass die Töne durch rasch aufeinanderfolgende Explosionen hervorgerufen werden, welche durch fortwährendes Erlöschen und Wiederbilden der Flamme entstehen.

Letztere Erklärung gewinnt aber besonders an Wahrscheinlichkeit, wenn man folgendes ins Auge fasst:

Die Verbrennung des Wasserstoffs ist eine chemische Vereinigung desselben mit Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Beide Gase treten dabei getrennt zur Flamme, und zwar der Wasserstoff von innen und der erforderliche Sauerstoff von aussen, so dass eine genügend rasche innige Berührung des letzteren mit sämtlich zuströmendem Wasserstoff nicht möglich ist und ein Teil Wasserstoff die Flamme unverbrannt verlässt, sich dann mit atmosphä-

rischer Luft vermischt und in demselben Augenblick an der brennenden Flamme ebenfalls entzündet wird und explodiert. Diese erste schwache Verpuffung übt auf die Wasserstoffzuströmung einen Gegendruck aus, durch welche dieselbe momentan geschwächt wird, um sich sofort wieder zu verstärken. In der Wiederholung dieser letzten Erscheinung bildet sich sehr bald eine gewisse Regelmässigkeit aus, welche dann im stande ist, die Glasröhrenwände in Schwingungen zu versetzen und zum Tönen zu bringen.

Erkl. 367. Man achte bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 43 auf folgende Punkte:

1). Bei einer Länge der Wasserstoffgasflamme von 1 bis 4 Centimeter wählt man eine Glasröhre von $1\frac{1}{2}$ bis 4 Centimeter Durchmesser und $\frac{1}{2}$ bis 3 Meter Länge;

2). die Wasserstoffgasflamme wird anfänglich und bis zum beginnenden Tönen nur 3 bis 4 Centimeter hoch in die Röhre hineingereicht und kann, wenn das Ertönen einmal begonnen hat, beliebig höher eingeschoben werden;

3). die Ausströmungsöffnung der Gasröhre f, siehe Fig. 55, muss möglichst eng, jedoch immerhin weit genug sein, um eine genügend lange Flamme zu erzielen.

Erkl. 368. Dr. *C. Rössler* in Darmstadt hat vor mehreren Jahren eingehende und höchst interessante Versuche angestellt, die Erscheinung des Tönens von Glasröhren durch brennende Gasflammen für ein Musikinstrument (Gasharmonium) zu verwenden. (Dr. *Rössler* verwendete Leuchtgas.)

Die mit grosser Ausdauer angestellten Versuche stellten zwar fest, dass durch entsprechende Weite und Länge der Glasröhren etc. etc. eine grosse Reihe recht ansprechender Töne zu erzielen ist, allein Schwierigkeiten technischer Art liessen der Hoffnung einer allgemeinen praktischen Verwendung wenig Raum. Immerhin verdient dieser geniale Gedanke Dr. *Rösslers* Beachtung und wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 369. Der Wasserdampf, welcher sich infolge der chemischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nach der Formel:

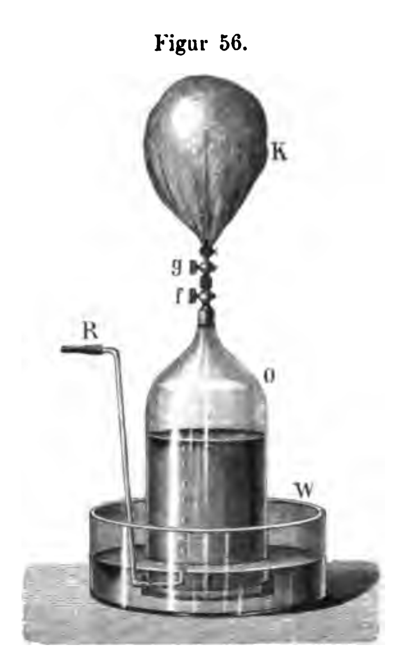
$$\frac{H}{H} + O = H_2O$$

durch die Verbrennung bildet, schlägt sich an den kühleren Teilen der Röhre als Beschlag nieder und ist besonders gut wahrzunehmen, wenn die Glasröhre genügend lang ist.

Frage 85. Durch welche Experimente kann man zeigen, dass der Wasserstoff, wenn mit Sauerstoff vermischt, unter heftiger Explosion verbrennt?

Antwort. Dass der Wasserstoff, wenn mit Sauerstoff vermischt, unter heftiger

Figur 56.



Erkl. 370. Die Blase K, siehe Fig. 56, muss vor dem Gebrauch durch Befeuchten geschmeidig gemacht werden.

Erkl. 371. Da das Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff unter heftigem Knall verbrennt, hat man ihm im allgemeinen den Namen „Knallgas“ beigelegt (siehe Erkl. 372).

Erkl. 372. Die Ursache der ausserordentlich heftigen Explosion, mit welcher das Knallgas verbrennt, liegt darin, dass bei der stattfindenden chemischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff Wasserdampf unter gleichzeitiger Entwickelung grosser Hitze erzeugt wird. Der plötzlich ins Glühen versetzte Wasserdampf dehnt sich momentan bedeutend aus, wird aber durch sofortige Abkühlung durch die umgebende atmosphärische Luft gezwungen, sich wieder zusammenzuziehen bezw. zu verdichten, wodurch in einem kurzen Zeitraum ein fast luftleerer Raum erzeugt wird, in welchen die verdrängten Massen der atmosphärischen Luft mit grosser Gewalt hineinstürzen und durch den Anprall diejenige heftige Erschütterung hervorrufen, die wir als Knall durch das Ohr vernehmen.

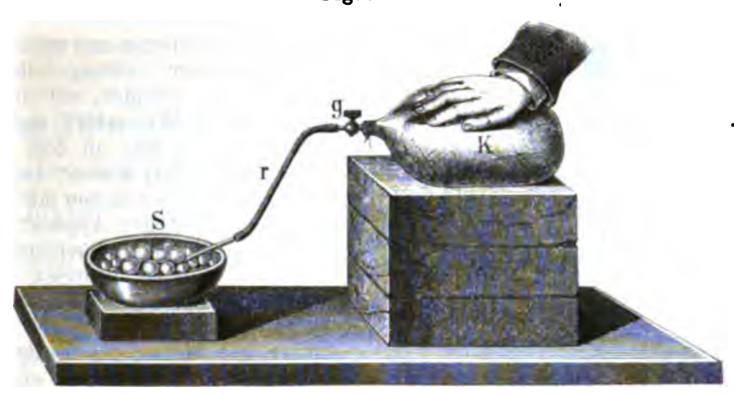
Explosion verbrennt, kann man durch folgende Experimente zeigen:

Experiment 44. Man fülle das durch die Fig. 56 dargestellte flaschenförmige Glasgefäss O, welches oben durch einen mit dem Hahn f versehenen Metallansatz verschlossen und unten offen ist, mit Wasser, setze es in die pneumatische Wanne W, siehe Fig. 56, und fülle dasselbe durch Verbindung der Gasröhre R mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer $^1/_3$ voll mit Sauerstoff. Hierauf verbinde man die Gasröhre R mit einem mit Wasserstoff gefüllten Gasometer bezw. Wasserstoffentwickelungsapparat und lasse $^2/_3$ Volumen (Raumteil) Wasserstoff zu dem Sauerstoff des Gefässes O hinzuströmen. Alsdann schraube man das mit Hahn g versehene Metallstück mit der mittels Bindfaden daran befestigten und durch Zusammendrücken vollständig entleerten Blase K auf das Glasgefäss O auf (siehe Erkl. 370), öffne die Hähne f und g und dränge das Gasgemisch von $^1/_3$ Sauerstoff und $^2/_3$ Wasserstoff in die Blase K, indem man das Glasgefäss O, nachdem dasselbe durch Unterschieben einer Glasplatte verschlossen ist, aufrecht in ein grösseres mit Wasser gefülltes Gefäss hinüberhebt und nach dem Entfernen der Glasplatte eintaucht. Man schliesse nun den Hahn g, schraube die mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllte Blase K von dem Glasgefäss O ab und verbinde mit dem Metallstück g den Gummischlauch r, siehe Fig. 57.

Hierauf lege man die mit dem Gasgemisch von $^1/_3$ Volumen Sauerstoff und $^2/_3$ Volumen Wasserstoff gefüllte Blase K, wie in der Fig. 57 gezeigt ist, auf eine durch Brettstücke etc. geschaffene Erhöhung, befestige an dem Gummischlauch r ein Stück enge Glasröhre, leite dieselbe in die mit Seifenwasser gefüllte flache Schale S (siehe Erkl. 355^a), öffne den Hahn g der Blase K und erzeuge durch gelinden Druck mit der Hand, siehe Fig. 57, in der Schale S mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllte Seifenblasen.

Berührt man dann, nachdem man den Hahn g geschlossen und die Schale S genügend weit von dem Gasgemischvorrat der Blase K entfernt hat, mittels einer an einer langen Stange befestigten brennenden Kerze, siehe Fig. 58, die Seifenblasen in der Schale S, so entzündet sich das Gasgemisch von von Wasserstoff und Sauerstoff und verbrennt unter heftigem und gewaltigem Knall (siehe Erkl. 371) und häufig unter gleichzeitiger Zertrümmerung der flachen Schale infolge des Explosionsrückstosses (siehe Erkl. 372).

Figur 57.



Figur 58.



Experiment 45. Verbindet man mit dem Kautschukschlauch r der mit sog. Knallgas (siehe Erkl. 371) gefüllten Blase K, siehe Fig. 57, eine Thonpfeife und taucht dieselbe, mit der Oeffnung nach unten gekehrt, in die mit Seifenwasser gefüllte Schale S, und erzeugt man durch Oeffnen des Hahns g und ganz leichtem Druck auf die Blase K an der abwärts gehaltenen Thonpfeife, siehe Fig. 49 und Experiment 39, eine Seifenblase, welche beim Aufwärtsdrehen der Thonpfeife, siehe Fig. 50, infolge des geringeren spezifischen Gewichts des Knallgases (siehe die Erkl. 188 und 373) in die Höhe fliegt, so wird man die Wahrnehmung machen, dass dieselbe, mit einem an einer langen Stange befestigten und flammenden Zünder, siehe Fig. 51, berührt, sich entzündet und unter Feuerschein mit lautem pistolenschussartigem Knall explodiert.

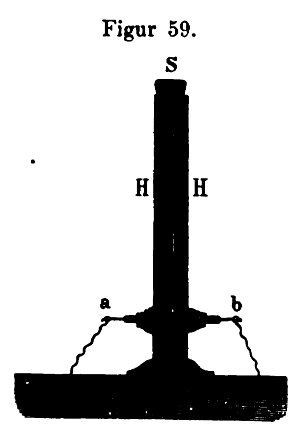
Erkl. 373. Das Gewicht von

2 Liter Wasserstoff = 2 × 0,0896	= 0,1792 Gr.
1 „ Sauerstoff	= 1,4336 „
3 „ Knallgas	= 1,6098 Gr.
1 „ „	= 0,5366 „
1 „ atmosphärische Luft	= 1,2930 „

Experiment 46. Man fülle den durch die Fig. 59 dargestellten Apparat (siehe Erkl. 374), welcher aus der starken Metallröhre H H besteht, die unten durch das Schraubenstück R verschlossen und oben

Erkl. 374. Den durch die Figur 59 dargestellten Apparat, welcher in verschiedenen Formen konstruiert wird (siehe Erkl. 375), nennt man „elektrische Pistole“.

Figur 59.

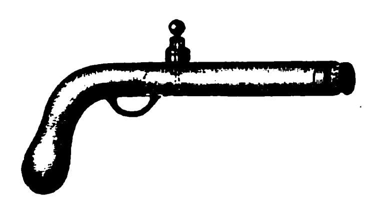


offen ist, und in deren Hinterteil zwei Metallstücke eingeschraubt sind, worin die durch Glasröhrchen isolierten und mit kleinen Kugelenden versehenen Leitungsdrähte a und b sich eingekittet befinden, mit einem Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, indem man an dem Apparat der Fig. 57 (siehe Experiment 44) den Hahn g öffnet, die Röhre r in den mit der Oeffnung nach unten gehaltenen Apparat der Fig. 59 einschiebt und durch Drücken auf die Blase K, siehe Fig. 57, Gas herauspresst, und schliesse alsdann den Apparat der Fig. 59 durch den Kork S.

Leitet man hierauf den Draht b zur Erde und bringt man dann mittels eines sog. Entladers (siehe Erkl. 379) das Ende des Drahts a mit dem Knopf bezw. mit dem inneren Belag einer geladenen Leydener Flasche (siehe die Erkl. 376 und 377 und Fig. 61) in Berührung, so wird das Gasgemisch in der Röhre HH durch den zwischen den Drahtenden a und b überspringenden elektrischen Funken, siehe Fig. 59, entzündet und verbrennt unter heftiger Explosion mit Feuerschein, wobei der aufgesetzte Kork S mit Gewalt fortgeschleudert wird (siehe die Erkl. 372 und 375).

Erkl. 375. Eine andere Form der elektrischen Pistole stellt Figur 60 dar. Dieselbe unterscheidet sich nur dadurch von derjenigen der Figur 59, dass nur ein isolierter Draht eingefügt ist und die Ableitung zur Erde durch die Hand, worin die sog. Pistole gehalten, vermittelt wird. Die Entzündung erfolgt dann durch die Berührung des Metallknopfes mit dem Metallknopf der in der andern Hand gehaltenen Leydener Flasche (siehe Erkl. 376).

Figur 60.



Erkl. 376. Eine sog. „Leydener Flasche“ ist ein Ansammlungsapparat für die durch Reibung erregte Elektricität, siehe Fig. 61, und besteht aus einer Glasflasche, deren innere und äussere Fläche mit einem breiten Stanniolbelag versehen ist. Der innere Belag steht mit dem durch einen Kautschukstopfen befestigten Metalldraht, an welchem sich der Metallknopf A befindet, in leitender Verbindung; der äussere Belag B ist durch den darüber befindlichen und mit Lackfirnis bestrichenen Flaschenteil vom inneren Belag getrennt (siehe Erkl. 377). Ausführliches hierüber findet man in *Kleyer*s Lehrbuch der Reibungselektricität.

Figur 61.



Erkl. 377. Das Laden einer sog. Leydener Flasche geschieht in der Weise, dass man, wie in der Fig. 62 dargestellt ist, den in der einen Hand befindlichen Deckel eines geladenen Elektrophors (siehe Erkl. 378) mit dem Metallknopf der in der andern Hand am äusseren Zinn-

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

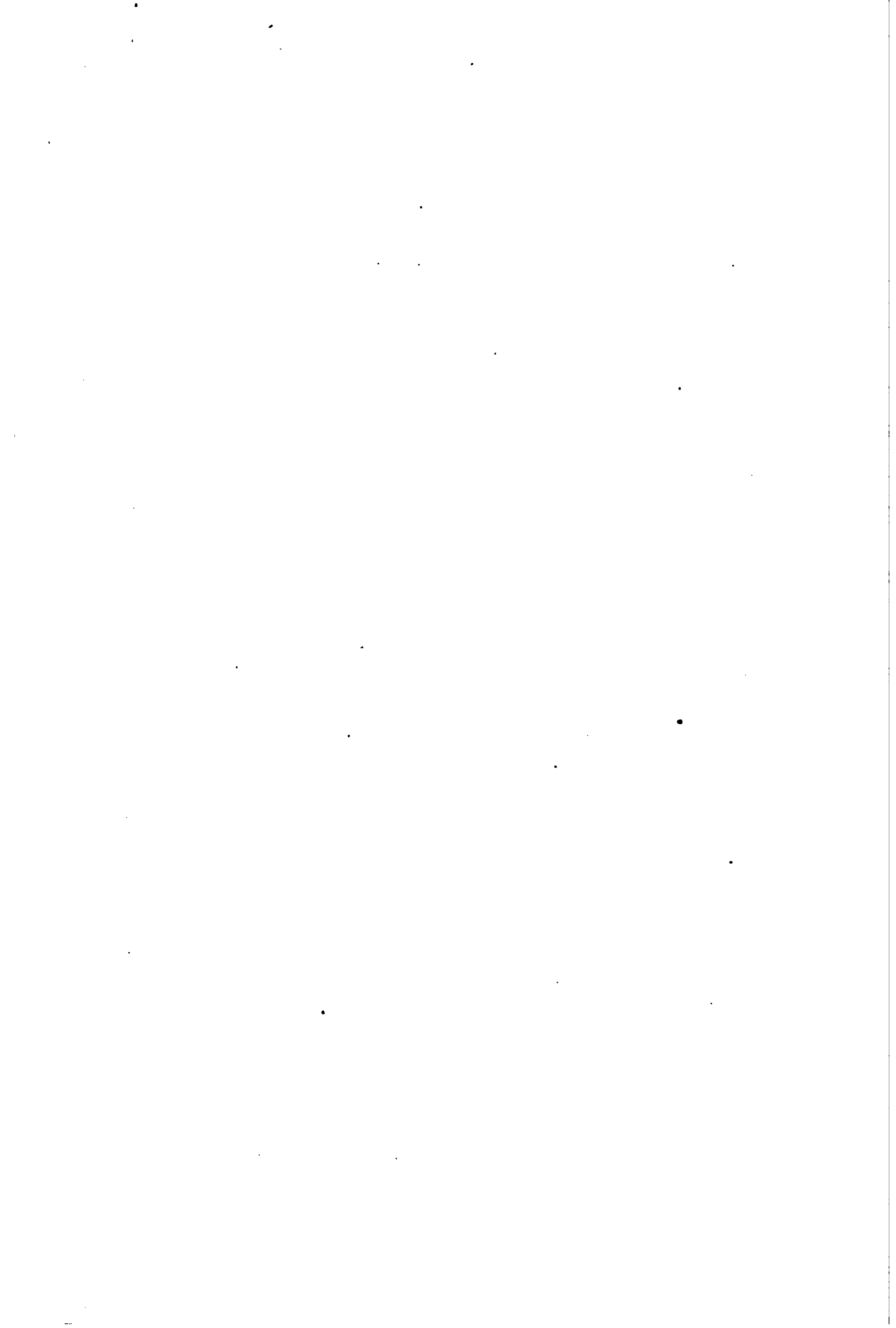
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

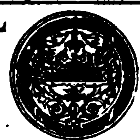
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



292. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 283. — Seite 97—112. Mit 14 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. **sphärischen** Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 283. — Seite 97—112. Mit 14 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1886.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich **aber auch** die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

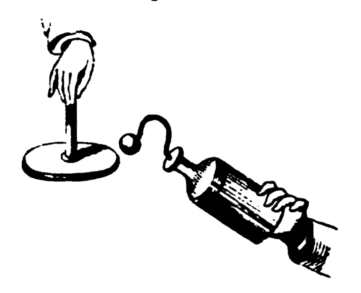
Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und **wird** deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

belag festgehaltenen Leydener Flasche zusammenbringt.

Figur 62.

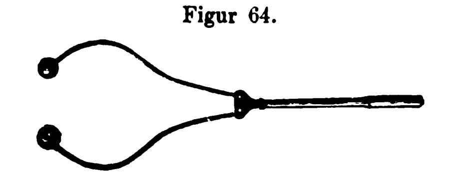


Erkl. 378. Die Einrichtung eines sog. Elektrophors ist folgende:

Auf der Metallunterlage UU, siehe Fig. 63, befindet sich die Ebonitplatte HH (siehe Erkl. 9) und darüber die mit dem Ebonithandgriff G versehene Metallplatte DD.

Reibt man nun mit einem Katzenpelz oder peitscht man mit einem Fuchsschwanz die auf der Metallunterlage UU aufliegende Ebonitplatte HH, so wird dieselbe elektrisch und das Elektrophor ist nach dem Aufsetzen des Metalldeckels DD geladen. Hebt man nun den Metalldeckel DD mittels des Handgriffs G ab und bringt denselben, wie in der Fig. 62 gezeigt ist (siehe Erkl. 377), mit dem Knopf einer Leydener Flasche in Berührung, so wird dieselbe geladen. Ausführliches über die Einrichtung eines Elektrophors etc. etc. findet man in *Kleyers* Lehrbuch der Reibungselektricität.

Figur 63.



Erkl. 379. Ein sog. Entlader, mittels welchem man die Verbindung des Metallknopfes A der Leydener Flasche (siehe Erkl. 376 und Fig. 61) mit der sog. elektrischen Pistole (siehe die Fig. 59 und 60, Experiment 46 und die Erkl. 374 und 375) vermitteln kann, wird durch die Fig. 64 dargestellt.

Man verbindet den Draht a, siehe Fig. 59, mit der einen Metallkugel des an einem Handgriff von Glas befestigten Metallbogens, siehe Fig. 64, und berührt dann mit dem andern Metallknopf des Entladers den Knopf A der geladenen Leydener Flasche, siehe die Fig. 61 und 62.

Figur 64.

Erkl. 380. Den Versuch der Explosion eines Gasgemisches von Wasserstoff und Sauerstoff kann man auch zeigen, wenn man, wie durch das Experiment 44 dargethan ist, eine Tierblase mit dem Gasgemisch füllt und dieselbe durch Binden mittels starkem Faden mit dem durch die Fig. 65 dargestellten Kork, in welchen zwei Metalldrähte eingefügt sind, verschliesst und an einem Baum entfernt aufhängt und dann, wie in dem Experiment 46 gezeigt ist, durch eine geladene Leydener Flasche entzündet. Die Explosion verursacht dann einen

Figur 65.



kanonenschussähnlichen Knall (siehe die Erkl. 381 und 382).

Erkl. 381. Eine Mischung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, sogen. Knallgas (siehe Erkl. 371), kann man sehr bequem in folgender Weise durch Zersetzen des Wassers auf elektrolytischem Weg (siehe die Erkl. 139 etc. u. Antw. der Frage 40) direkt herstellen:

Man füllt das Gefäss A des durch die Fig. 66 dargestellten Apparats, welches oben trichterförmig verengt offen und unten zugeschmolzen ist und in welches zwei Platindrähte mit den Platinelektroden P_1 und P_2 eingeschmolzen sind, mit verdünnter Schwefelsäure (siehe Erkl. 330). Hierauf setzt man die mit drei birnförmigen Erweiterungen versehene Gasleitungsröhre B, worin sich etwas konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen des Gases befindet, in den Cylinder A ein und giesst zum besseren Luftabschluss etwas Schwefelsäure in den Trichter des Cylinders A.

Alsdann hängt man den von einem Holzdeckel getragenen Cylinder A in das zur Kühlung mit Alkohol gefüllte Cylindergefäss C ein und verbindet die Leitungsdrähte +p und —p mit einer galvanischen Batterie (siehe Erkl. 148). Es wird dann durch den elektrischen Strom an den Elektroden P_1 und P_2 Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis von 2 : 1 ausgeschieden (siehe die Erkl. 151 und 371), die sich gemischt in dem oberen Raum des Cylinders A als sog. Knallgas ansammeln, das schliesslich durch die Gasleitungsröhre B, aus welcher es dann aufgefangen werden kann, entweicht (siehe Erkl. 382).

Figur 66.

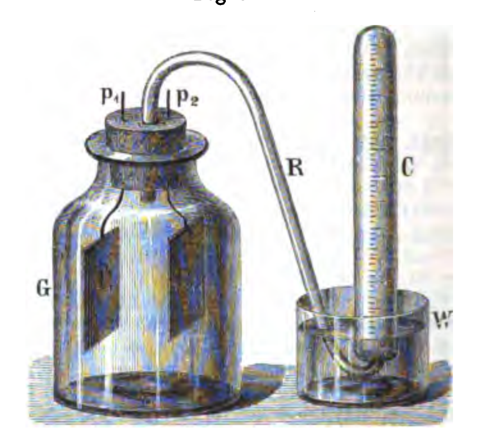


Erkl. 382. Einen noch einfacheren Apparat zur direkten Gewinnung von Knallgas stellt die Figur 67 dar. Derselbe besteht:

1). aus der mit durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenen und mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glasflasche G;
2). aus den beiden Platinelektroden P_1 und P_2, an welchen die durch den Verschlusskork führenden Leitungsdrähte p_1 und p_2 angelötet sind; und
3). aus der Gasleitungsröhre R, welche unter den Cylinder C der pneumatischen Wanne W führt.

Durch Verbindung der Drähte p_1 und p_2 mit einer galvanischen Batterie wird Knallgas erzeugt und gewonnen. (Siehe auch dasjenige Lehrb. der Kleyerschen Encyklopädie von Dr. *May*, welches über Kontaktelektricität handelt).

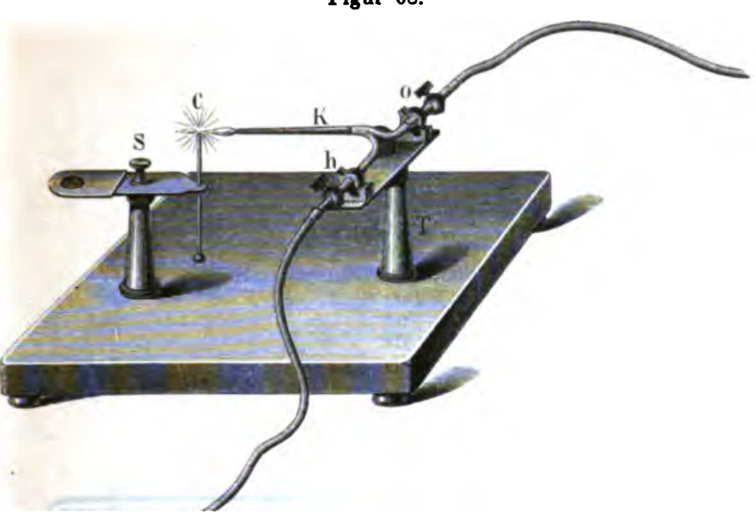
Figur 67.



Frage 86. Durch welches Experiment kann man zeigen, dass durch die Verbrennung einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff eine sehr grosse Hitze erzeugt wird?

Antwort. Dass durch die Verbrennung einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff eine sehr grosse Hitze erzeugt wird, kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Figur 68.



Erkl. 383. Für die gefahrlose Verbrennung eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) zur Erzielung hoher Temperaturen hat man, der grossen Explosionsgefahr wegen, besondere Verbrennungsröhren konstruiert, welche so eingerichtet sind, dass die Vermischung der beiden den Verbrennungsröhren getrennt zugeführten Gase erst unmittelbar vor dem Eintritt in die Flammen stattfindet, wodurch die Bildung einer grösseren Menge von Knallgas (siehe Erkl. 371) und die damit verbundene Explosionsgefahr verhindert werden.

Die innere Einrichtung einer derartigen Verbrennungsröhre, einer sog. Maughamschen Knallgasverbrennungsröhre, wird durch Fig. 69 erläutert und ist folgende:

An dem mit Schraubengewinde versehenen durchbohrten Metallstück O, welches mit einer Sauerstoffleitung verbunden wird, ist eine engere aus Platin gefertigte Röhre befestigt, um welche der Sperrring a b aufgelötet ist. Dieselbe ist von einer zweiten ebenfalls aus Platin hergestellten Röhre derart umschlossen, dass zwischen beiden Röhren ein Zwischenraum gebildet wird, welcher mit dem durchbohrten und seitlich angeschraubten Metallstück H in Verbindung steht und zur Zufuhr des Wasserstoffs dient.

Der bei O einströmende Sauerstoff trifft daher an der Spitze K mit dem Wasserstoffstrom der Röhre H zusammen, indem er in die Mitte des röhrenförmig ausströmenden Wasserstoffs einbläst und sich infolgedessen in der Röhrenöffnung K mit demselben vermischt. Die ringförmige Verengerung a b hat den Zweck, das Zurückströmen sowohl des Gasgemisches als auch der Flamme selbst zu verhindern.

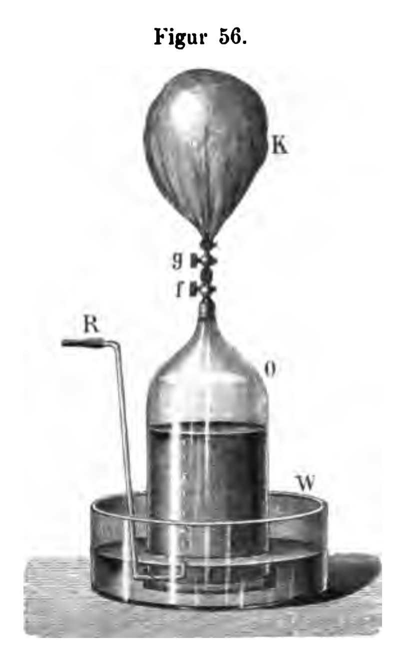
Erkl. 384. Das durch intensives Erhitzen eines Stücks Kreide durch Knallgas erzeugte

Experiment 47. Man verbinde die durch die Fig. 68 dargestellte sog. Knallgasverbrennungseinrichtung, welche aus der mit Hähnen versehenen T förmigen Röhre o h und der darangeschraubten sog. Knallgasverbrennungsröhre K (siehe Erkl. 383 und Fig. 69) besteht und mittels des Trägers T auf einem Tisch befestigt ist, durch Gummischläuche mit 2 Gasometern, welche Wasserstoff bezw. Sauerstoff enthalten, und zwar die Röhre h mit einem mit Wasserstoff und die Röhre o mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer.

Man stelle alsdann den Hahn h vollständig offen, entzünde den der Verbrennungsröhre K entströmenden Wasserstoff und leite hierauf in die brennende Wasserstoffflamme durch allmähliches Oeffnen des Hahns o soviel Sauerstoffgas hinein, dass dieselbe stechend scharf und fast farblos brennt.

Bringt man alsdann z. B. das cylinderförmige Stück Kreide oder Wienerkalk C, wie in der Fig. 68 gezeigt ist, mittels der durch die Stellschraube S auf einem Träger befestigten und verschiebbaren Einrichtung in die Flamme, so wird die Spitze des Kreide- bezw. des Kalkcylinders C derart intensiv zur Weissglut erhitzt, dass dieselbe ein hellstrahlendes und auf grosse Entfernungen hin sichtbares Licht verbreitet (siehe die Erkl. 384, 385 und 404).

Figur 56.



Erkl. 370. Die Blase K, siehe Fig. 56, muss vor dem Gebrauch durch Befeuchten geschmeidig gemacht werden.

Erkl. 371. Da das Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff unter heftigem Knall verbrennt, hat man ihm im allgemeinen den Namen „Knallgas" beigelegt (siehe Erkl. 372).

Erkl. 372. Die Ursache der ausserordentlich heftigen Explosion, mit welcher das Knallgas verbrennt, liegt darin, dass bei der stattfindenden chemischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff Wasserdampf unter gleichzeitiger Entwickelung grosser Hitze erzeugt wird. Der plötzlich ins Glühen versetzte Wasserdampf dehnt sich momentan bedeutend aus, wird aber durch sofortige Abkühlung durch die umgebende atmosphärische Luft gezwungen, sich wieder zusammenzuziehen bezw. zu verdichten, wodurch in einem kurzen Zeitraum ein fast luftleerer Raum erzeugt wird, in welchen die verdrängten Massen der atmosphärischen Luft mit grosser Gewalt hineinstürzen und durch den Anprall diejenige heftige Erschütterung hervorrufen, die wir als Knall durch das Ohr vernehmen.

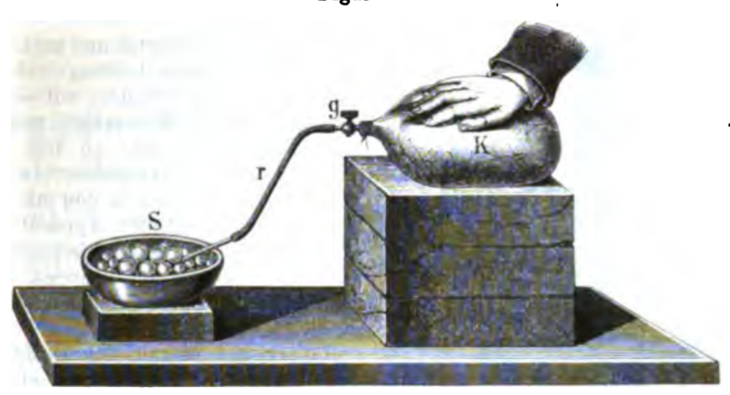
Explosion verbrennt, kann man durch folgende Experimente zeigen:

Experiment 44. Man fülle das durch die Fig. 56 dargestellte flaschenförmige Glasgefäss O, welches oben durch einen mit dem Hahn f versehenen Metallansatz verschlossen und unten offen ist, mit Wasser, setze es in die pneumatische Wanne W, siehe Fig. 56, und fülle dasselbe durch Verbindung der Gasröhre R mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer $^1/_3$ voll mit Sauerstoff. Hierauf verbinde man die Gasröhre R mit einem mit Wasserstoff gefüllten Gasometer bezw. Wasserstoffentwickelungsapparat und lasse $^2/_3$ Volumen (Raumteil) Wasserstoff zu dem Sauerstoff des Gefässes O hinzuströmen. Alsdann schraube man das mit Hahn g versehene Metallstück mit der mittels Bindfaden daran befestigten und durch Zusammendrücken vollständig entleerten Blase K auf das Glasgefäss O auf (siehe Erkl. 370), öffne die Hähne f und g und dränge das Gasgemisch von $^1/_3$ Sauerstoff und $^2/_3$ Wasserstoff in die Blase K, indem man das Glasgefäss O, nachdem dasselbe durch Unterschieben einer Glasplatte verschlossen ist, aufrecht in ein grösseres mit Wasser gefülltes Gefäss hinüberhebt und nach dem Entfernen der Glasplatte eintaucht. Man schliesse nun den Hahn g, schraube die mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllte Blase K von dem Glasgefäss O ab und verbinde mit dem Metallstück g den Gummischlauch r, siehe Fig. 57.

Hierauf lege man die mit dem Gasgemisch von $^1/_3$ Volumen Sauerstoff und $^2/_3$ Volumen Wasserstoff gefüllte Blase K, wie in der Fig. 57 gezeigt ist, auf eine durch Brettstücke etc. geschaffene Erhöhung, befestige an dem Gummischlauch r ein Stück enge Glasröhre, leite dieselbe in die mit Seifenwasser gefüllte flache Schale S (siehe Erkl. 355[a]), öffne den Hahn g der Blase K und erzeuge durch gelinden Druck mit der Hand, siehe Fig. 57, in der Schale S mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllte Seifenblasen.

Berührt man dann, nachdem man den Hahn g geschlossen und die Schale S genügend weit von dem Gasgemischvorrat der Blase K entfernt hat, mittels einer an einer langen Stange befestigten brennenden Kerze, siehe Fig. 58, die Seifenblasen in der Schale S, so entzündet sich das Gasgemisch von von Wasserstoff und Sauerstoff und verbrennt unter heftigem und gewaltigem Knall (siehe Erkl. 371) und häufig unter gleichzeitiger Zertrümmerung der flachen Schale infolge des Explosionsrückstosses (siehe Erkl. 372).

Figur 57.



Figur 58.



Experiment 45. Verbindet man mit dem Kautschukschlauch r der mit sog. Knallgas (siehe Erkl. 371) gefüllten Blase K, siehe Fig. 57, eine Thonpfeife und taucht dieselbe, mit der Oeffnung nach unten gekehrt, in die mit Seifenwasser gefüllte Schale S, und erzeugt man durch Oeffnen des Hahns g und ganz leichtem Druck auf die Blase K an der abwärts gehaltenen Thonpfeife, siehe Fig. 49 und Experiment 39, eine Seifenblase, welche beim Aufwärtsdrehen der Thonpfeife, siehe Fig. 50, infolge des geringeren spezifischen Gewichts des Knallgases (siehe die Erkl. 188 und 373) in die Höhe fliegt, so wird man die Wahrnehmung machen, dass dieselbe, mit einem an einer langen Stange befestigten und flammenden Zünder, siehe Fig. 51, berührt, sich entzündet und unter Feuerschein mit lautem pistolenschussartigem Knall explodiert.

Erkl. 373. Das Gewicht von

2 Liter	Wasserstoff	= 2 × 0,0896	= 0,1792 Gr.
1 „	Sauerstoff		= 1,4336 „
3 „	Knallgas		= 1,6098 Gr.
1 „	„		= 0,5366 „
1 „	atmosphärische Luft		= 1,2930 „

Experiment 46. Man fülle den durch die Fig. 59 dargestellten Apparat (siehe Erkl. 374), welcher aus der starken Metallröhre HH besteht, die unten durch das Schraubenstück R verschlossen und oben

Erkl. 374. Den durch die Figur 59 dargestellten Apparat, welcher in verschiedenen Formen konstruiert wird (siehe Erkl. 375), nennt man „elektrische Pistole“.

Erkl. 389. Das Wort „Operation“ kommt von dem latein. „Ŏpĕrātĭo“, die Verrichtung, das Verfahren, und bezeichnet die Ausführung des Experiments.

Erkl. 390. Ausführliches über das Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

niederschlägt, während das auf diese Weise von Sauerstoff befreite bezw. reduzierte Kupfermetall in Form eines rotbraunen Pulvers, das in einem Porzellanmörser trocken gerieben Metallglanz zeigt, zurückbleibt (siehe die Erkl. 388 u. 390).

Frage 89. Wie kann man zeigen, dass sich der Wasserstoff entzündet, wenn er mit feinzerteiltem Platin in Berührung kommt?

Erkl. 391. Einer ganz ähnlichen Erscheinung begegnet man auch, wenn man Platinschwamm in ein Gefäss, welches mit Knallgas (siehe Erkl. 371) gefüllt ist, hineinwirft. Das Knallgas entzündet sich dann sofort unter Explosion (siehe Erkl. 392).

Erkl. 392. Ausser Platinschwamm besitzen noch andere Körper, wie z. B. Zinkstaub, Glaspulver, ebenso ganz feiner Platindraht und dünnes Platinblech die Fähigkeit, wenn auch nur ganz allmählich und ohne Explosion, den Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu vereinigen.

Figur 71.



Erkl. 393. Ueber das eigentliche Wesen der Erscheinung, dass Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff in Berührung mit Platinschwamm letzteren zum Erglühen erhitzt und sich dabei entzündet, stimmen die Ansichten noch nicht vollkommen überein. Einerseits erklärt man sich die Erscheinung damit, dass man annimmt, dass poröse Körper, wie Platinschwamm etc., Wasserstoff und Sauerstoff durch Oberflächenanziehung einfach verdichten und dass diesem Zustand der beiden Elemente die Vereinigung zuzuschreiben sei, anderer-

Antwort. Dass sich Wasserstoff entzündet, wenn er mit feinzerteiltem Platin in Berührung kommt, kann man unter anderem wie folgt zeigen:

Experiment 49. Man hält ein Stückchen Platinschwamm (siehe Erkl. 353), welches an einem Stück Draht oder in einer Drahtklammer befestigt ist, an die Spitze der Gasausströmungsröhre eines mit Wasserstoff gefüllten Gasometers oder Wasserstoffentwickelungsapparats, welche gegen das Zurückbrennen der Flamme gesichert ist (siehe die Erkl. 304, 327 u. 328 und die Figuren 42 u. 55) und lässt Wasserstoff gegen den Platinschwamm ausströmen.

Der Platinschwamm gerät dann in dem Moment, in welchem der Wasserstoffstrom auf denselben einwirkt, in heftiges Erglühen und entzündet das Wasserstoffgas (siehe die Erkl. 391 und 393).

Experiment 50. Die sog. Döbereinersche Zündmaschine, siehe nebenstehende Fig. 71, deren Verwendung auf jenen Eigenschaften des Wasserstoffs beruht, hat folgende Einrichtung:

Das Glasgefäss GG ist mit der Metallkapsel KK, auf welcher der Platinschwammträger p und der mit der Druckfeder f versehene Gashahn h befestigt sind, verschlossen. An der unteren Seite der Metallkapsel KK ist der unten offene und oben geschlossene, und oben durch eine Oeffnung mit dem Gashahn h in Verbindung stehende Glascylinder C angekittet. Im Innern des Glascylinders C befindet sich mittels Bleidraht (siehe Erkl. 394) der Zinkcylinder Z an der Kapsel KK aufgehängt.

Füllt man das Glasgefäss GG einer solchen Zündmaschine, siehe Fig. 71, etwa $^2/_3$ voll mit verdünnter Schwefelsäure (siehe Erkl. 338) und setzt man dann die Verschlusskapsel KK auf, so taucht der Zinkcylinder Z in die verdünnte Schwefelsäure ein und entwickelt Wasserstoffgas (siehe Experiment 37), und zwar so lang, bis der Druck des entstandenen Wasserstoffs so gross ist, dass die

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

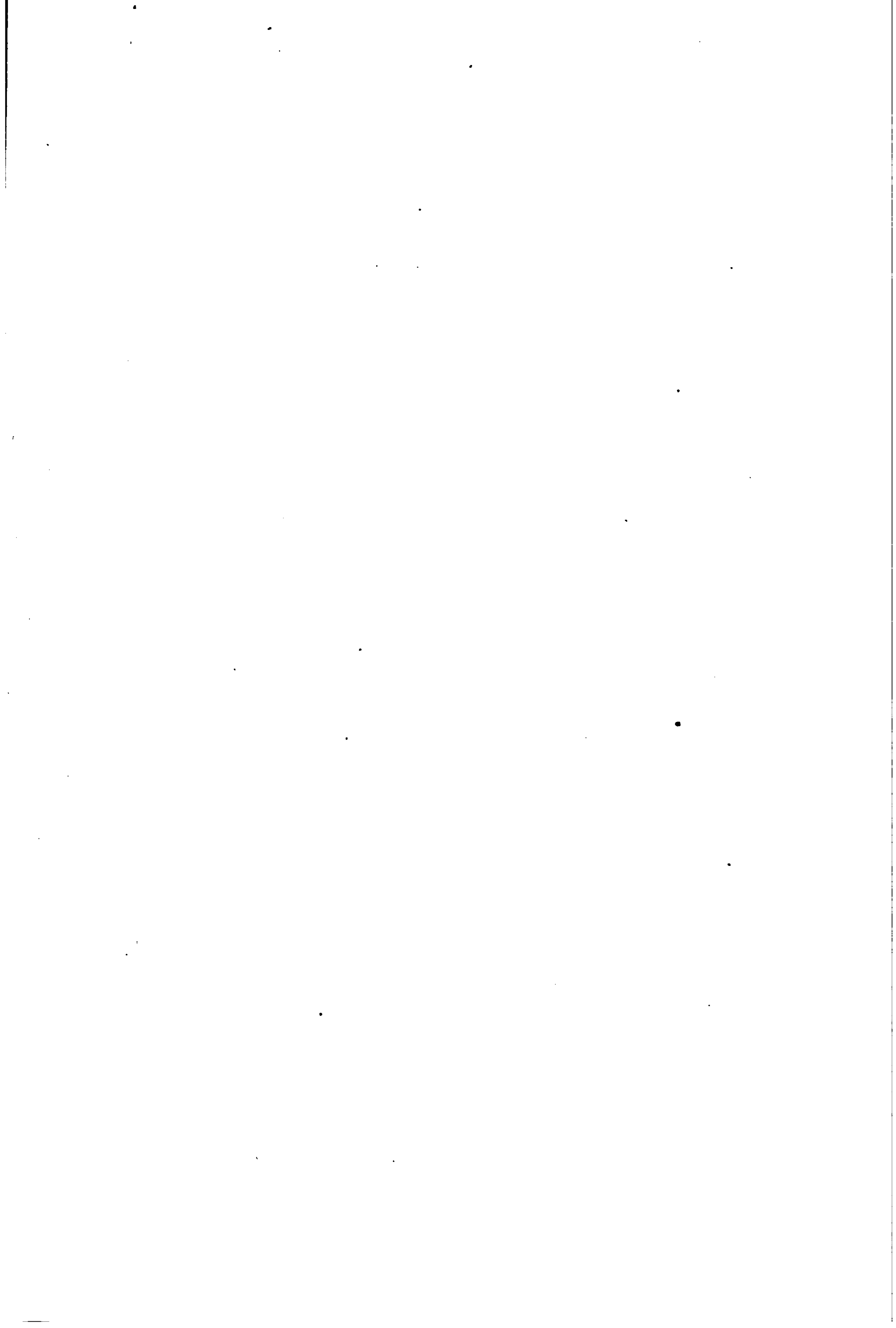
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



292. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 283. — Seite 97—112. Mit 14 Figuren.





Vollständig gelöste
Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthilfe** bei Schularbeiten und zur rationellen **Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 283. — Seite 97—112. Mit 14 Figuren.

Inhalt:
Elementar- oder Experimental-Chemie. — Ueber die Eigenschaften des Wasserstoffs im allgemeinen (Fortsetzung). — Ueber die Verwertung des Wasserstoffs im allgemeinen. — Ueber die Entdeckung des Wasserstoffs im allgemeinen.

Stuttgart 1886.
Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

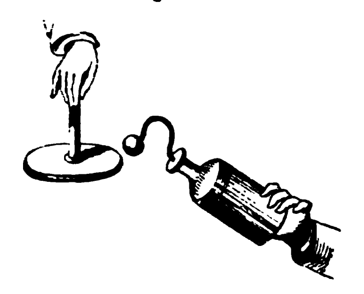
Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

belag festgehaltenen Leydener Flasche zusammenbringt.

Figur 62.

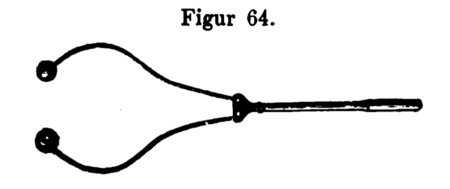


Erkl. 378. Die Einrichtung eines sog. Elektrophors ist folgende:

Auf der Metallunterlage UU, siehe Fig. 63, befindet sich die Ebonitplatte HH (siehe Erkl. 9) und darüber die mit dem Ebonithandgriff G versehene Metallplatte DD.

Reibt man nun mit einem Katzenpelz oder peitscht man mit einem Fuchsschwanz die auf der Metallunterlage UU aufliegende Ebonitplatte HH, so wird dieselbe elektrisch und das Elektrophor ist nach dem Aufsetzen des Metalldeckels DD geladen. Hebt man nun den Metalldeckel DD mittels des Handgriffs G ab und bringt denselben, wie in der Fig. 62 gezeigt ist (siehe Erkl. 377), mit dem Knopf einer Leydener Flasche in Berührung, so wird dieselbe geladen. Ausführliches über die Einrichtung eines Elektrophors etc. etc. findet man in *Kleyers* Lehrbuch der Reibungselektricität.

Figur 63.



Erkl. 379. Ein sog. Entlader, mittels welchem man die Verbindung des Metallknopfes A der Leydener Flasche (siehe Erkl. 376 und Fig. 61) mit der sog. elektrischen Pistole (siehe die Fig. 59 und 60, Experiment 46 und die Erkl. 374 und 375) vermitteln kann, wird durch die Fig. 64 dargestellt.

Man verbindet den Draht a, siehe Fig. 59, mit der einen Metallkugel des an einem Handgriff von Glas befestigten Metallbogens, siehe Fig. 64, und berührt dann mit dem andern Metallknopf des Entladers den Knopf A der geladenen Leydener Flasche, siehe die Fig. 61 und 62.

Figur 64.

Figur 65.



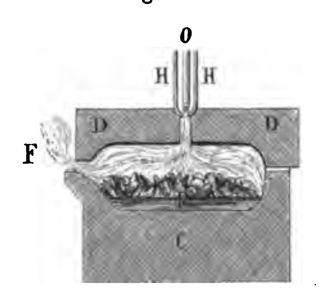
Erkl. 380. Den Versuch der Explosion eines Gasgemisches von Wasserstoff und Sauerstoff kann man auch zeigen, wenn man, wie durch das Experiment 44 dargethan ist, eine Tierblase mit dem Gasgemisch füllt und dieselbe durch Binden mittels starkem Faden mit dem durch die Fig. 65 dargestellten Kork, in welchen zwei Metalldrähte eingefügt sind, verschliesst und an einem Baum entfernt aufhängt und dann, wie in dem Experiment 46 gezeigt ist, durch eine geladene Leydener Flasche entzündet. Die Explosion verursacht dann einen

Derselbe besteht aus dem schüsselförmig ausgehöhlten und mit einem eine Rinne bildenden Vorsprung versehenen aus einem Stück gebrannten Kalkstein hergestellten Unterteile C und der aus gleichem Materiale gefertigten durchbohrten Deckplatte D D.

Das zu schmelzende Platin wird in den Hohlraum P hineingelegt und mittels der Knallgasflamme, wie in nebenstehendem Experiment 53 gezeigt ist, erhitzt. Es bläst dann die Knallgasflamme der Verbrennungsröhre OHH auf das im Schmelzraum aufgeschichtete Platin, geht durch die Zwischenräume desselben hindurch und tritt an der Abzugsöffnung F heraus. Das aufgeschichtete Platin erhitzt sich dabei sehr bald, schmilzt und fliesst in der unteren Schale zusammen, aus welcher es durch die Rinne des Vorsprungs des unteren Ofenteils herausgegossen werden kann.

Deville und *Debray* haben auf diese Weise 50 kg, und *Matthey* und *Johnson* in London noch bedeutend mehr Platin auf einmal geschmolzen.

Figur 76.



Erkl. 410. Man benutzt auch zum Löten der grossen Bleiplatten, welche die sog. Bleikammern der Schwefelsäurefabriken bilden, eine Einrichtung, welche man mit dem Namen „Wasserstofflötkolben“ belegt hat. Dieselbe besteht im wesentlichen aus einem von Innen durch einen starken Bleibelag vor der Einwirkung der Schwefelsäure geschützten Kupfergefäss, welches dicht verschraubt und mit einer Verbrennungsröhre versehen ist. In demselben befinden sich Zink und Schwefelsäure, welche Wasserstoff entwickeln. Das mit grosser Gewalt aus dem Apparat herausgepresste Wasserstoffgas wird entzündet und die heisse Wasserstoffflamme dann gegen die Ränder der zusammengesetzten Bleiplatten angehalten. Infolge der erzeugten intensiven Hitze schmelzen die Ränder der Bleiplatten und vereinigen (verlöten) sich, welches man durch Reiben mit einem mit Fett bestrichenen stumpfen Holzstück unterstützt. Diese Operation gelingt mit den gewöhnlichen Lötapparaten aber nicht, da die grossen und schweren Bleiplatten infolge des guten Wärmeleitungsvermögens des Bleis sich nicht bis zur Schmelztemperatur an den Vereinigungsstellen erwärmen lassen.

aus dem Ofen herausschlagenden Flammen beurteilen kann, so wird in kurzer Zeit der Tiegel T von der ihn umzüngelnden und an den Abzugskanälen FF heraustretenden heissen Flamme derart erhitzt, dass das Platin vollkommen schmilzt, indem sich dem aus der Röhre H entströmenden Wasserstoff ein Teil Sauerstoff hinzumischt und mit demselben das sog. Knallgas bildet (siehe die Erkl. 371 und 408 bis 410).

Frage 93. Welche praktische Verwertung findet der Wasserstoff als hauptsächlicher Bestandteil des sogenannten Wassergases?

Antwort. Der Wasserstoff findet als hauptsächlicher Bestandteil des sogenannten Wassergases (siehe die Erkl. 411 u. 412) eine vielversprechende praktische Verwertung als Heiz- und Beleuchtungsmaterial.

Als Heizmaterial verwendet man das sog. Wassergas zum Schmelzen schwer schmelzbarer Metalle in der Metallurgie (siehe Erkl. 225), indem man das Gas unter Zutritt von atmosphärischer Luft in sog. Gasschmelzöfen, siehe Fig. 29, verbrennt.

Zu Beleuchtungszwecken wird das Wassergas in der Weise verwendet, dass man dasselbe entweder für sich allein an der atmosphärischen Luft verbrennt und dann durch die intensiv heisse Flamme einen Platinkegel oder ein Platinnetz zur Weissglut erhitzt und dadurch Licht erzeugt (siehe Erkl. 413), oder dass man dasselbe unter Hinzumischung von anderen kohlenstoffreichen Gasen, wie z. B. verdampftes Naphtalin, Benzin etc., d. i. karburiert, verbrennt (siehe Erkl. 416).

Erkl. 411. Das sog. „Wassergas", welches zum grössten Teil aus Wasserstoff besteht und seinen Namen der Herstellung aus Wasser verdankt, wird dadurch gewonnen, dass man Wasserdampf über ein in einer eisernen Retorte zum Glühen erhitztes Gemisch von Holzkohlen und Koks hindurchstreichen lässt. Die Bildung des Wassergases geht dann in zwei chemischen Prozessen vor sich. Der erste Vorgang ist der, dass sich aus Wasser und Kohlenstoff, Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid (CO_2) bilden, und der zweite, dass das entstandene unbrennbare Kohlensäureanhydrid auf dem Wege durch glühenden Kohlenstoff wiederum in brennbares Kohlenoxydgas verwandelt wird. Diese chemischen Prozesse lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{\overset{\text{1 Atom}}{C}} + \underset{\text{Wasser}}{\overset{\text{2 Molekule}}{2\,H_2O}} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{\overset{\text{1 Molekul}}{CO_2}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{\overset{\text{2 Molekule}}{2\,H_2}}$$

$$\underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{\overset{\text{1 Molekul}}{CO_2}} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{\overset{\text{1 Atom}}{C}} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{\overset{\text{2 Molekule}}{2\,CO}}$$

Da nun, wie bereits bemerkt, das entstandene Kohlenoxydgas (CO) brennbar ist, so wird zum Zwecke der Reinigung des Wassergases von unbrennbaren Gasen nur noch derjenige Teil des Kohlensäureanhydrids (CO_2) entfernt, welcher infolge des raschen Durchgangs durch die glühenden Kohlen nicht zur Ueberführung in Kohlenoxyd (CO) gelangt ist. Diese sog. Entkohlensäurung wird nun in der Weise bewirkt, dass man das ganze Gasgemisch durch Cylinder leitet, welche mit Aetzkalk (CaO_2H_2) gefüllt sind, und zwar nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Aetzkalk (Kalkhydrat)}}{\overset{\text{1 Molekul}}{CaO_2H_2}} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{\overset{\text{1 Molekul}}{CO_2}} = \underset{\text{Kohlensaurer Kalk (Kreide)}}{\overset{\text{1 Molekul}}{CaCO_3}} + \underset{\text{Wasser}}{\overset{\text{1 Molekul}}{H_2O}}$$

Hierbei wird nun das gebildete Wasser von dem überschüssig angewandten Kalkhydrat vollkommen zurückgehalten.

Erkl. 412. Die Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. verwendet mit gutem Erfolg Wassergas als Heizmaterial zum Schmelzen grösserer Mengen schwer schmelzbarer Metalle, wie z. B. Gold, Silber, Nickel etc. (siehe Erkl. 413).

Erkl. 413. Die Verwendung des Wasserstoffs als Beleuchtungsmaterial hat ihm auch den seltsamen Namen „Platingas" eingetragen. Der Erfinder der Methode „Gillard" hat nämlich dadurch ein reines geruchloses Licht er-

zeugt, dass er Platin in Form von Kegel oder Drahtgeflechten durch eine Wasserstoffgasflamme bis zur Weissglut erhitzte. Die zur intensiven Weissglut erhitzten Platinkörper strahlen dann ein sehr helles Licht aus. Zu dieser Platinglühlichterzeugung hat man aber nach kurzer Zeit statt des kostspieligen reinen Wasserstoffs das billigere Wassergas verwandt und dann auch diesem, zur besseren Geheimhaltung des Verfahrens, die irreführenden Namen: „Platingas“ und „Gillards Platingas“ beigelegt (siehe Erkl. 414).

Erkl. 414. Der Vorzug des Wasserstoff-Ptatinglühlichts besteht darin, dass von dem zur Verbrennung benutzten Wasserstoff bezw. Wassergas schwefelhaltige Gase, wie dieselben von dem Leuchtgas erzeugt werden und welche besonders in Silberläden die Gegenstände durch Bildung von schwarzbraunem Schwefelsilber bald unansehnlich machen, nicht gebildet werden. Heute ist diesem Uebelstand durch das elektrische Licht vollkommen begegnet, so dass das Gillardsche Licht vollkommen entbehrt werden kann.

Erkl. 415. Einer ausgedehnten Anwendung von Wassergas, welches in einer grösseren Gasfabrik dargestellt wird, setzt der Umstand Schwierigkeit entgegen, dass der Wasserstoff sehr leicht durch die gusseisernen Leitungsröhren hindurch diffundiert (siehe die Experimente 51 und 52 und Erkl. 398), wodurch erhebliche Verluste eintreten, so dass die Fortleitung auf grössere Strecken schwierig ist.

Erkl. 416. Das Wort „karburiert“ kommt von dem latein. carbo = Kohle, und bedeutet: Gas durch Hinzumischen von flüchtigen anderen kohlenhaltigen Gasen, sog. Kohlenwasserstoffen, kohlenhaltig und infolgedessen bei Verbrennung leuchtend machen.

---

5). Ueber die Entdeckung des Wasserstoffs im allgemeinen.

Frage 94. Was kann man über die Entdeckung des Wasserstoffs aussagen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des Wasserstoffs kann man folgendes aussagen:

Die ersten Beobachtungen über das Entstehen eines Gases durch die Einwirkung von Eisen und Schwefelsäure aufeinander (siehe Antwort auf Frage 80 und Erkl. 345) wurden von dem Arzte *Paracelsus* gemacht (siehe Erkl. 417).

Ueber die Brennbarkeit jenes Gases, des Wasserstoffs, machten zuerst *Turques de Mayerne* und dann *Boyle*, und über die Eigenschaft, in Gefässen eingeschlossen zu verpuffen, *Lemery* und *Kunkel*

Erkl. 417. *Paracelsus*, geboren am 17. Dez. 1493 zu Einsiedeln in der Schweiz (Kt. Schwyz), gest. am 23. Sept. 1541 zu Salzburg, wird als Begründer der Iatrochemie (siehe Erkl. 418) betrachtet, indem er besonders darauf hinwirkte, dass sich Aerzte und Apotheker mit den chemischen Wirkungen von Arzneimitteln auf den menschlichen Körper in Krankheitsfällen befassten. — Sein eigentlicher Name war: *von Hohenheim*, er übersetzte jedoch denselben mit den griech. und latein. Worten παρὰ (*para*) = von — her und *celsus* = hoch (siehe Erkl. 418).

Mitteilungen. Das eigentliche Wesen des erwähnten Gases wurde aber zuerst von *Cavendish* erkannt (siehe Erkl. 419), indem er 1781 beobachtete, dass durch Verbrennen dieses Gases Wasser entstehe. Seine ersten Untersuchungen führten ihn schon 1766 zu der Erkenntnis, dass das neuentdeckte Gas, wie auch schon von *Lemery* früher angedeutet war, brennbar sei. Er betrachtete es als das Phlogiston (siehe die Erkl. 206 und 241) und erwähnte es in seiner Veröffentlichung unter der französischen Bezeichnung „inflammable air", d. h. brennbares Gas.

Lavoisier (siehe Antwort auf Frage 56), welcher in dieser Richtung vielfache vergebliche Versuche gemacht und von den Entdeckungen *Cavendishs* bereits durch *Blagden* die erste Kenntnis erlangt hatte, wollte nun unter vollständiger Verläugnung *Cavendishs* 1783 sich die Entdeckung des Wasserstoffs allein zuschreiben. Wenn nun auch *Lavoisier* das Verdienst zukommt, die phlogistische Ausdrucksweise *Cavendishs*:

„Wird Luft durch Verbrennen von Wasserstoff phlogistisiert, so entsteht Wasser" (siehe die Erkl. 206 und 241)

in die richtigere Ausdrucksweise:

„Vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, so entsteht Wasser"

übertragen zu haben, so wird dadurch nichts daran geändert, dass *Cavendish* als der eigentliche Entdecker des Wasserstoffs betrachtet werden muss (siehe Erkl. 420).

Erkl. 418. Das Wort Iatrochemie ist aus dem griech. „ἰατρός" (iatrós) = Arzt und Chemie (siehe Erkl. 1) zusammengesetzt und bezeichnet die Chemie der Arzneimittel in bezug auf ihre Einwirkung auf die lebenden Körper (tierischen Körper).

Erkl. 419. *Heinrich Cavendish*, geb. am 10. Okt. 1731 zu Nizza und gest. am 14. Febr. 1810 zu London, hat sein viele Millionen betragendes Vermögen, das er 1773 von seinem Oheim, dem Herzog von Devonshire, erbte, zur Anlage einer Bibliothek und eines physikalischen Kabinetts verwandt, welche beide allen Gelehrten zum Gebrauch offen standen.

Erkl. 420. Als Zeitpunkt der Entdeckung des Wasserstoffs durch *Cavendish* wird allgemein das Jahr 1781 bezeichnet.

1). Ueber die chemischen Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Wasserstoffs.

Frage 95. Welches sind die bis jetzt bekannten chemischen Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff, die sogen. Oxyde des Wasserstoffs?

Antwort. Die bis jetzt bekannten chemischen Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Wasserstoffs, sind folgende (siehe Erklärung 421):

a). Die Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff: das Wasser oder Wasserstoffoxyd (H_2O);
b). die Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff mit 2 Atomen Sauerstoff: das Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd (H_2O_2).
(Siehe die Antworten auf die Fragen 17 u. 19.)

Erkl. 421. Ausführliches über die „Oxyde" (siehe Erkl. 351) wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

---

a). Ueber das Wasser oder Wasserstoffoxyd.

Formel = H_2O. Molekulargewicht = 18.

α). Ueber das Vorkommen des Wassers im allgemeinen.

Frage 96. Was kann man über das Vorkommen des Wassers im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber das Vorkommen des Wassers kann man folgendes aussagen:

Das Wasser findet sich in ungeheuren Massen allgemein verbreitet vor, und zwar in allen drei Aggregatformen (siehe Erkl. 26).

So findet es sich als Quell-, Fluss- und Seewasser, ferner in Form von Eis, Schnee, Hagel, Regen, Nebel und Wolken. Als unsichtbarer Wasserdampf ist es in der atmosphärischen Luft und als Bestandteil in vielen Mineralien und Salzen und in allen tierischen und pflanzlichen Organismen enthalten (siehe die Erkl. 422—425).

In mehr oder weniger reinem Zustand und als sog. Süsswasser wird es aus der atmosphärischen Luft infolge Kondensation des Wasserdampfes ausgeschieden (siehe Erkl. 428) und geht dann als Regen, Schnee, Hagel etc. auf die Erde nieder, wo es zum Teil in dieselbe eindringt, um als Süsswasserquellen wieder zu Tage zu treten und zum Teil sich sammelt, um sich zu Bächen, Flüssen und Seen zu vereinigen. In unreinem Zustand, d. i. mit gelösten mineralischen Bestandteilen beladen, bildet es als sog. Seewasser grosse Meere und Salzseen oder entspringt der Erde als Mineralwasser (siehe Antwort auf die Fragen 101 und 102).

Erkl. 422. Die atmosphärische Luft enthält auf 100 Gewichtsteile circa 0,85 Gewichtsteile Wasser. Ausführliches über den Wassergehalt der Luft findet man in derjenigen Abhandlung von *W. Steffen*, welche über die „Meteorolog. Verhältnisse von Davos unter besonderer Berücksichtigung der Feuchtigkeitsfrage" handelt. Schweighausers Verlag. Basel.

Erkl. 423. In vielen Mineralien und Salzen findet sich Wasser als sog. Hydrat- oder Kristallwasser in den molekularen Zwischenräumen eingeschlossen. Dasselbe lässt sich meistens durch Anwendung unbedeutender Wärme aus denselben abscheiden.

Erkl. 424. Das Wort „Organismen" kommt von dem griech. „ὄργανον" (órgănon), das Werkzeug, und bezeichnet solche Körper, welche mit besonderen Lebenseinrichtungen oder Werkzeugen versehen sind, welche bestimmte Verrichtungen zu versehen haben und unter sich wieder miteinander verbunden sind. Es sind dieses die tierischen und pflanzlichen Körper.

Erkl. 425. Die lebenden Tiere enthalten etwa 70 % und die lebenden Pflanzen 80 bis 90 % ihres Gewichts Wasser.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entegen.

☛ Das vollständige

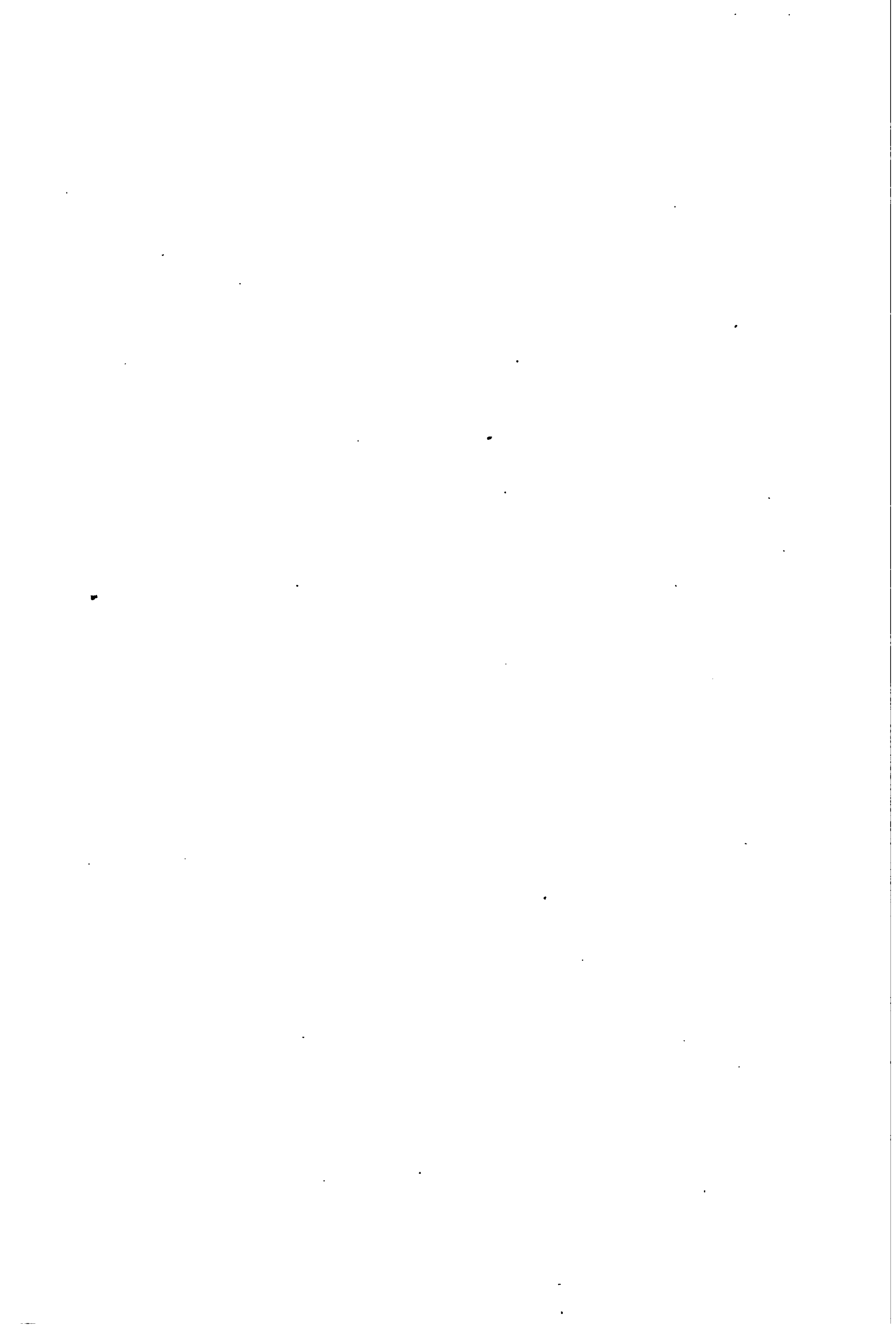
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

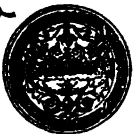
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



293. Heft. Preis des Heftes 25 Pf. Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 292. — Seite 113—128. Mit 5 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 292. — Seite 113—128. Mit 5 Figuren.

Inhalt:

Elementar- oder Experimental-Chemie — Ueber das Wasser oder Wasserstoffoxyd (Fortsetzung). — Ueber die Darstellung oder Gewinnung des reinen Wassers oder Wasserstoffoxyds. – Ueber die Eigenschaften des reinen oder destillierten Wassers und der natürlich vorkommenden Wasser im allgemeinen. — Ueber die Verwertung und Entdeckung des Wassers. — Ueber das Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd. — Ueber das Vorkommen und die Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds im allgemeinen.

Stuttgart 1886.

Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte. Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

β). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des reinen Wassers oder Wasserstoffoxyds im allgemeinen.

Frage 97. In welcher Weise wird reines Wasser dargestellt oder gewonnen?

Antwort. Reines Wasser wird auf folgende Weise dargestellt oder gewonnen:

1). Man stellt dasselbe auf synthetischem Weg dar (siehe Erkl. 12), d. i. man verbindet die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff chemisch miteinander (siehe die Erkl. 426 und 430);

2). man unterwirft das natürlich vorkommende und mit erdigen Bestandteilen und absorbierten Gasen verunreinigte Wasser einer Reinigung, welche man Destillation nennt (siehe Erkl. 427) und die darin besteht, dass man grössere Mengen natürlichen Wassers durch Wärme verdampft und die gebildeten Wasserdämpfe in geeigneten Apparaten wieder kondensiert (siehe Erkl. 428 und Experiment 54).

Das auf letztere Art gewonnene reine Wasser nennt man destilliertes Wasser (siehe Erkl. 429).

Erkl. 426. Die Darstellung von reinem Wasser auf synthetischem Weg hat keine praktische Bedeutung, indem dieselbe sehr kostspielig ist.

Erkl. 427. Das Wort „Destillation" kommt von dem latein. „destillatio" = das Herabträufeln und bezeichnet eine Trennung eines verdampfbaren Körpers von nicht verdampfbaren Beimengungen durch Ueberführung des ersteren in Dampf und Verdichten des weggeleiteten Dampfes in einem besonderen Gefäss.

Erkl. 428. Das Wort „kondensieren" (siehe Erkl. 197) bedeutet hier die Ueberführung des Dampfes durch Abkühlung in tropfbare Flüssigkeit.

Erkl. 429. Ausführliches über die verschiedenen Reinigungsmethoden des natürlich vorkommenden Wassers zu technischen Zwecken wird in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie gesagt, welches über „die Chemie und die chemische Technologie des Wassers" handelt.

Erkl. 430. Die elementaren Bestandteile des Wassers (H_2O) gehen, wenn man sie vermischt, an und für sich keine Verbindung ein. Lässt man aber durch ein solches Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff einen elektrischen Funken hindurchgehen (siehe Experiment 46), oder berührt man dasselbe mit einem brennenden oder glühenden Körper (siehe Experiment 43 und Erkl. 369), oder komprimiert man dasselbe stark, so erfolgt die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff unter Explosion und Wärmeentwickelung und unter Bildung von Wasser (siehe Experiment 17 und Erkl. 347). Die Verbindung erfolgt ferner auch, wenn man das Gemisch auf 570° Celsius erhitzt.

Frage 98. Welcher Apparate bedient man sich zur Herstellung destillierten Wassers; worin besteht die Einrichtung und der Gebrauch eines solchen Apparats?

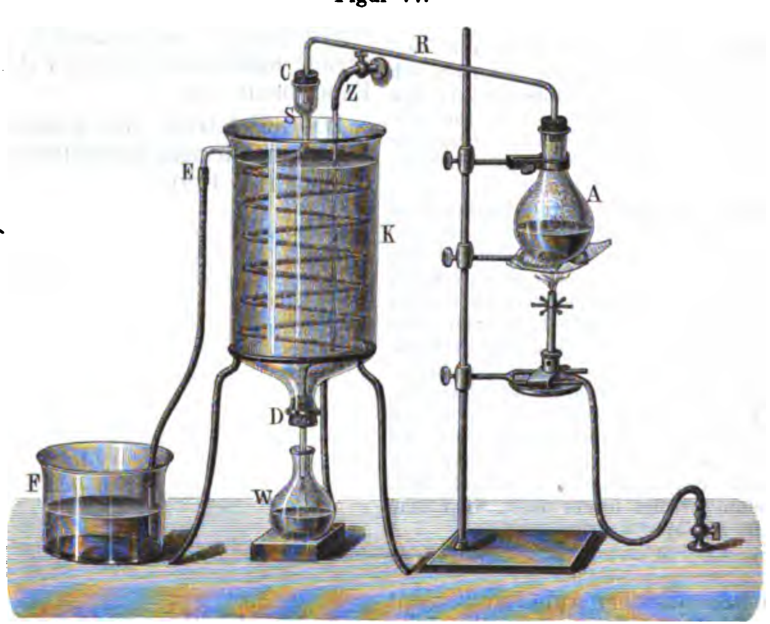
Antwort. Zur Herstellung des destillierten Wassers bedient man sich der sog. Destillationsapparate. Die Einrichtung eines solchen besteht im allgemeinen in folgendem:

Auf einem eisernen Gestell ruht das Glasgefäss K, das sog. Kühlgefäss, siehe Figur 77, welches oben offen und unten mit dem durchbohrten Kork D verschlossen ist. Im Innern des Kühlgefässes K, welches mit Wasser gefüllt ist, befindet sich die spiralförmig gewundene Glas-

röhre S, die sog. Kühlröhre oder Kühlschlange, welche am unteren Teil durch den Kork D nach der Flasche W, der sog. Sammelflasche führt. Das Kühlgefäss K ist oben seitlich mit der Ausflussröhre E, woran ein Stück Gummischlauch befestigt ist, versehen, welche dazu dient, das erwärmte Kühlwasser nach dem Gefäss F abzuleiten. Die sog. Kühlröhre S ist am oberen Ende durch den durchbohrten Kork C mittels der zweifach gebogenen Glasröhre R mit dem Glaskolben A, der ebenfalls mit durchbohrtem Kork verschlossen ist und auf dem über einem Stativarm ausgebreiteten Drahtnetz steht, verbunden (siehe Fig. 77 und die Erkl. 312 und 431).

Erkl. 431. Zur Darstellung von grösseren Mengen destillierten Wassers benützt man z. B. in chemischen Fabriken und Laboratorien grössere Destillationsapparate, sog. Dampfapparate. Dieselben bestehen im wesentlichen aus einem grösseren eingemauerten Kupferkessel, welcher durch einen aus Zinn gefertigten birnförmigen und gebogenen Aufsatz, dem sog. Helm, in der Weise mit dem in einer metallenen Kühltonne befindlichen Kühlrohr verbunden ist, dass der weitere Teil des Helms auf den eingemauerten Kupferkessel und der engere Teil auf das Kühlrohr aufgesetzt ist.

Figur 77.



Will man mit dem durch die Fig. 77 dargestellten Destillationsapparat destilliertes Wasser herstellen, so verfahre man wie folgt:

Experiment 54. Man fülle den Glaskolben A, siehe Fig. 77, $^{2}/_{3}$ voll mit gewöhnlichem Wasser, z. B. mit Brunnenwasser, und erhitze dasselbe mittels einer untergestellten Gas- oder Spirituslampe zum Kochen und zwar so lange, bis $^{3}/_{4}$ von dem Inhalt des Glaskolbens A verdampft ist. Es bleiben

Erkl. 432. In Fabriken, wo zu technischem Gebrauch grössere Mengen destillierten Wassers erforderlich sind, leitet man den verbrauchten Wasserdampf der Dampfmaschinen in besondere Kondensationsapparate und gewinnt dadurch ein destilliertes Wasser, welches rein von erdigen Bestandteilen ist, aber in der Regel Spuren der Maschinenschmiere, mit welcher der Dampf in Berührung war, mit sich führt. Das auf diese Weise gewonnene destillierte Wasser führt den Namen „Kondensationswasser" (siehe Erkl. 433).

Erkl. 433. Auf den Seedampfern wird sämtlicher Wasserdampf der Dampfmaschinen kondensiert und das Kondensationswasser den Dampfkesseln wieder zugeführt, indem bei fortwährendem Gebrauch von nur stark salzhaltigem Seewasser zur Speisung der Kessel die sich ansammelnde Schlammmenge so gross werden würde, dass die Dampfentwickelung erschwert und Explosionsgefahr eintreten würde. Ausserdem wird das Kondensationswasser auf den Dampfschiffen auch zum Waschen sehr nötig gebraucht.

dann die nicht flüchtigen und etwaigen organischen Beimengungen des verwendeten Brunnenwassers in dem Glaskolben A zurück, während sich nur reines Wasser in Form von Dampf verflüchtigt, welcher durch die Röhre R nach der Kühlröhre S steigt und sich darin infolge Abkühlung wieder zu reinem flüssigen Wasser verdichtet. Das auf diese Weise aus kondensiertem Wasserdampf in der Kühlröhre S gebildete destillierte Wasser verlässt bei D die Kühlröhre und fliesst in die untergestellte Sammelflasche W.

Man entferne die erste Menge überdestillierten Wassers aus dem Auffanggefäss W, da dieselbe noch mit flüchtigen Körpern, wie Kohlensäureanhydrid etc., welche in der Regel in dem natürlichen Wasser vorkommen, etwas verunreinigt ist.

Während der Destillation lässt man mittels einer Glasröhre, welche bis auf den Boden des Kühlgefässes K reicht und welche durch den Gummischlauch Z mit dem Hahn einer Wasserleitung verbunden ist, beständig kühles Wasser in das Kühlgefäss einfliessen. Das bereits erwärmte Kühlwasser, welches sich als spezifisch leichter oben sammelt, fliesst dann durch den Ausfluss E nach dem Gefäss F heraus (siehe Erkl. 432).

---

7). Ueber die Eigenschaften des reinen oder destillierten Wassers (des Wasserstoffoxyds) und der natürlich vorkommenden Wasser im allgemeinen.

Frage 99. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften des reinen oder destillierten Wassers?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des reinen oder destillierten Wassers sind folgende:

1). Das reine oder destillierte Wasser erscheint in dünnen Schichten betrachtet farblos, in dickeren Schichten dagegen tiefblau (siehe Erkl. 434).

2). Es hat weder einen besonders ausgesprochenen Geruch noch Geschmack (siehe Erkl. 435).

3). Das reine Wasser geht bei einer Temperatur von 0° in den festen Aggregatzustand über und bildet Eis, während es über 0° erwärmt, tropfbar flüssig ist und unter einem Barometerstand von 760 Millimeter bei 100° zu sieden anfängt und sich unter der Erscheinung des Kochens vollständig in Dampf verwandelt und verflüchtigt (siehe Experiment 54 und Erkl. 436).

Erkl. 434. Von der blauen Farbe des reinen oder destillierten Wassers kann man sich in folgender Weise überzeugen:

Eine 2 Meter lange und etwa $2^1/_2$ Centimeter weite Glasröhre, welche im Innern mit Russ geschwärzt ist und an deren beiden Enden farblose Kristallglasplatten aufgeschliffen sind, fülle man mit reinem destilliertem Wasser, indem man die eine Verschlussplatte befeuchtet und an einem Ende der Röhre aufschiebt, dann das Wasser vorsichtig einfüllt und auch das andere Ende der Röhre mit einer Kristallglasplatte schliesst. Legt man dann die so gefüllte Glasröhre wagrecht und betrachtet durch dieselbe einen weissen Gegenstand, etwa ein Stück weisses Porzellan, so nimmt man ganz deutlich die Farbe des Wassers wahr, indem das weisse Porzellanstück prächtig blaugefärbt erscheint.

Erkl. 435. Reines und besonders destilliertes Wasser schmeckt fade und ist frisch bereitet durchaus kein angenehmes Getränk. Aus-

serdem hat das destillierte Wasser, wenn frisch bereitet, einen eigentümlichen Geruch, der Blasengeruch genannt wird, welcher jedoch nach längerer Zeit fast vollständig verschwindet. Da reines Wasser mangels jeglicher Beimengung, besonders der erfrischenden sog. Kohlensäure, auf unsere Geschmacksorgane keine bestimmt zu bezeichnende Einwirkung ausübt, so sagt man allgemein, das reine Wasser ist geschmacklos.

Erkl. 436. Da der Siedepunkt einer Flüssigkeit von dem herrschenden Luftdruck (Barometerstand) abhängt, so tritt das Kochen des Wassers, je nach der Höhenlage bezw. dem Barometerstand, unter oder über 100° Celsius ein. So siedet z. B. das Wasser auf dem

Montblanc (4775 Meter hoch) bereits bei 84° C.
St. Bernhard (3710 „ „ „ „ 88° „
St. Gotthard (2075 „ „ „ „ 92,9° „
und zu
Davos-Platz (1560,48 „ „ „ „ 94,0° „

Diese Thatsache, welche im gewöhnlichen Leben weniger beachtet wird, erklärt es auch, dass das langsamere Garwerden von Speisen an hochgelegenen Orten weniger an der Qualität als an der Temperatur gelegen ist, denn das Wasser lässt sich im offenen Gefäss trotz aller Feuerung nicht über den entsprechenden Siedepunkt erhitzen. Ausführliches hierüber findet man in denjenigen Lehrbüchern dieser Encyklopädie, welche über „Wärme“ handeln.

Erkl. 437. Das Wort „Maximum“ ist der Superl. von dem latein. „magnus“ = der Grosse und bedeutet das Grösste, das Höchste einer Zahl oder eines Wertes.

Erkl. 438. So einfach die kurz verzeichnete Thatsache erscheint, dass das Wasser bei + 4° Celsius die grösste Dichtigkeit besitzt, also weiter abgekühlt sich nicht mehr zusammenzieht, sondern wieder ausdehnt, und mithin von dem allgemein gültigen Naturgesetz, „dass Wärme die Körper ausdehnt und Kälte dieselbe zusammenzieht“, eine Ausnahme macht, so wichtig ist diese merkwürdige Eigenschaft des Wassers im Gesamthaushalt der Natur.

Das Wasser unserer Flüsse und Seen wird im Winter zunächst an der Oberfläche abgekühlt und sinken die oberen schwerer gewordenen Wasserteile in dem übrigen noch wärmeren und infolgedessen leichteren Wasser unter. Es tritt ein fortwährender Wechsel zwischen den unteren wärmeren und leichteren Wassermassen und den oberen abgekühlten und schwerer gewordenen Wasserschichten, eine vollständige Bewegung der ganzen Wassermasse ein. Würde nun das Wasser dem allgemein gültigen Gesetz der Zunahme der Dichtigkeit (Schwere) mit der Abnahme der Temperatur entsprechen, so wäre die Folge davon, dass in einer verhältnismässig kurzen Zeit die ganze Wassermasse sich unter 0° abkühlen und in Eis verwandeln würde. Es wäre dann unausbleiblich,

4). Das Wasser nimmt bei seiner Abkühlung bis zu + 4° an Dichtigkeit zu, zeigt aber die merkwürdige Eigenschaft, weiter unter + 4° abgekühlt sich wieder bis zu $^1/_{10}$ seines Volumens auszudehnen, so dass das Maximum seiner Dichtigkeit bei + 4° Celsius liegt (siehe die Erkl. 437 und 438).

5). In den festen Zustand übergeführt, kristallisiert das Wasser in regelmässigen Formen (siehe Erkl. 442).

6). Es löst eine grosse Anzahl fester und gasförmiger Körper in erheblichen Mengen auf und bildet mit denselben die sog. Lösungen. Die Lösungsfähigkeit des Wassers für feste Körper nimmt mit der Temperatur zu, während dieselbe für die gasförmigen Körper abnimmt (siehe die Erkl. 179 und 180 und 443).

7). Aus wässerigen Lösungen, wenn dieselben abgekühlt oder durch Verdampfen konzentriert werden, scheiden sich die meisten Körper in regelmässig geformten Kristallen aus, wobei sich ein Teil des Wassers als sog. Kristall- oder Hydratwasser mit dem Körper lose verbindet (siehe Erkl. 444).

8). Das Wasser ist fähig, trotzdem es allgemein als eine indifferente chemische Verbindung aufgefasst wird, mit anderen chemischen Körpern in eine kräftige chemische Reaktion einzutreten (siehe Erklärung 445). So verbindet es sich mit solchen chemischen Körpern, die weder Wasser noch die Elemente des Wassers enthalten, den sog. Anhydriden, unter welche man sowohl die wasserfreien Oxyde etc. (Basen) als auch die wasserfreien Säuren rechnet, zu sog. Hydroverbindungen oder Hydraten (siehe Erkl. 446).

9). Mittels des elektrischen Stroms lässt sich das Wasser in seine elementaren Bestandteile vollkommen zersetzen (siehe Antw. auf Frage 41 und Erkl. 152).

dass in den gemässigten und kalten Länderteilen bald alle grossen Gewässer in starre Eismassen verwandelt und dadurch alles organische Leben zerstört würde. Die Sonnenwärme würde dann nicht mehr hinreichen, diese grossen Eismassen vollkommen aufzutauen (siehe Erkl. 439); es wäre der grösste Teil der Erde vollkommen unbewohnbar. Jedoch der Umstand, dass das Wasser, welches die grösste Masse unserer Erde ausmacht, von dem allgemeinen Naturgesetz eine Ausnahme macht, verhütet eine vollständige Vereisung, denn mit dem Zeitpunkt, wo die Gesamtwassermasse eine Temperatur von $+4^{\circ}$ Celsius, also seine grösste Dichtigkeit erreicht hat, hört die Auswechselung zwischen den oberen und unteren Schichten auf und es tritt der Ruhepunkt ein. Werden nun die oberen Schichten unter $+4^{\circ}$ abgekühlt, so nehmen diese Wassermengen an Dichtigkeit ab, werden also leichter und bleiben an der Oberfläche, wo sie bei 0° anfangen, in Eis überzugehen. Das gebildete Eis, welches leichter als Wasser ist und ein spezifisches Gewicht von 0,94 hat und infolgedessen nicht untersinken kann, schützt nun zugleich die tieferliegenden Wassermassen vor der Einwirkung der Kälte und ist mit die Ursache, dass die unteren Wasserschichten nicht ebenfalls sich bis zur Eistemperatur abkühlen. Der durch blosse Anschauung belehrte gewöhnliche Menschenverstand findet diese Thatsache selbstverständlich und denkt nicht im entferntesten daran, von welchem unermesslichen Einfluss es wäre, wenn das Wasser auch in dieser Richtung dem allgemeinen Naturgesetz folgen würde (siehe Erkl. 441).

Erkl. 439. Um 1 Kilogramm Eis von 0° in flüssiges Wasser von 0° zu verwandeln, bedarf man 1 Kilogramm Wasser von 79° oder soviel Wärme, als erforderlich ist, um 1 Kilogramm Wasser von 0° auf eine Temperatur von 79° zu erwärmen (siehe Erkl. 440).

Erkl. 440. Man bezeichnet diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur eines Kilogr. oder eines Liters Wassers von 0° um 1 Grad zu erhöhen, mit dem Ausdruck „eine Wärmeeinheit“. Es sind also zur Ueberführung von 1 kg Eis von 0° in flüssiges Wasser (zum Schmelzen von 1 kg Eis) 79 Wärmeeinheiten erforderlich. Ausführliches hierüber findet man in denjenigen Lehrbüchern dieser Encyklopädie, welche über „Wärme“ handeln.

Erkl. 441. Die entwickelte Kraft, mit welcher sich das Wasser bei seiner Abkühlung unter $+4^{\circ}$ und Verwandlung in Eis ausdehnt, ist unwiderstehlich. Es werden die stärksten Stahlcylinder, wenn dieselben vollkommen mit Wasser gefüllt und vollkommen dicht verschlossen sind, durch gefrierendes Wasser zersprengt. Dieser Erscheinung ist es auch zuzuschreiben, dass die solidesten Steine und grössten Felsen, wenn in ihre Spalten Wasser eindringt, durch Kälte und Frost zum Bersten ge-

bracht werden. Dem Ackerboden werden auf diese Weise neue Nährstoffe für die Pflanzen erschlossen, indem Mineralien, welche Bestandteile enthalten, die zur Ernährung und dem Wachstum der Pflanzen dienen, zerkleinert und infolgedessen für die lösende Einwirkung des Wassers zugänglicher gemacht werden.

Erkl. 442. Die Kristallisation des Wassers kann man beobachten, wenn man im Winter ein Gefäss mit Wasser füllt und dasselbe, sobald sich eine dünne Eisschichte gebildet hat, vorsichtig entleert. Die dünne Eisschichte lässt dann deutlich Kristalle erkennen. Ebenso sind die Schneeflocken und die sog. Eisblumen der Fenster aus kleinen Kristallen gebildet. Die Kristalle des Wassers gehören dem hexagonalen System an.

Ausführliches über die Kristallformen des Wassers findet man in demjenigen Teil dieser Encyklopädie, welcher über die Kristallographie handelt.

Erkl. 443. Wasser von 0° absorbiert bei gewöhnlichem Barometerstand das 1148fache seines Volumens Ammoniakgas und das 503fache an Chlorwasserstoffsäuregas.

Erkl. 444. Das sog. Kristallwasser kann man auch als eine wässerige Lösung eines kristallisierten Körpers betrachten, welche die molekularen Zwischenräume des Kristalls ausfüllt. Es ist aber das Kristallwasser zur Erhaltung von Farbe und Gestalt eines Kristalls nötig, indem kristallisierte Körper, wie z. B. Soda, Kupfervitriol etc., wenn sie durch längeres Liegen an trockener Luft oder durch Erwärmen von ihrem Kristallwasser befreit werden, weisslich und undurchsichtig werden und zerfallen. Nimmt man die Erwärmung in einer langen Glasröhre vor, so verdichtet sich das entwichene reine Wasser am kühleren Teil der Röhre (siehe Experiment 6 und die Erkl. 20 und 21). Wird reines Kupfersulfat ($CuSO_4$) in Wasser gelöst, so bildet es den sog. blauen Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5\,H_2O$). Gebrannter Gips ($CaSO_4$) nimmt Wasser auf und bildet $CaSO_4 + 2\,H_2O$. Baryumhydroxyd ($Ba(OH)_2$) nimmt noch Wasser auf und bildet $Ba(OH)_2 + 10\,H_2O$ u. s. w.

Erkl. 445. Das Wort „indifferent“ kommt von dem latein. „indiffĕrenter“ = gleichgültig und bedeutet hier einen Körper, der keinerlei Bestreben zeigt, sich mit andern Körpern chemisch zu verbinden.

Erkl. 446. Das Wasser geht mit vielen Körpern eine Verbindung ein und zersetzt sich selbst dabei, bildet aber dann einen Bestandteil der Molekule des neugebildeten Körpers und wird wieder zurückgebildet, wenn der neugebildete Körper zersetzt wird. Solches Wasser nennt man zum Unterschied von Kristall- oder Hydratwasser „Konstitutionswasser“ (siehe Erklärung 447).

So verbindet sich:

N_2O_5 Salpetersäure-anhydrid	+	H_2O Wasser	=	$2HNO_3$ Salpetersäure-hydrat
K_2O Kaliumoxyd	+	H_2O	=	$2KOH$ Kaliumhydroxyd
SO_3 Schwefelsäure-anhydrid	+	H_2O	=	H_2SO_4 Schwefelsäure-hydrat
CaO Calciumoxyd	+	H_2O	=	$Ca(OH)_2$ Calciumhydroxyd

u. s. f.

Erkl. 447. Das Wort „Konstitutionswasser" kommt von dem latein. „constĭtūtĭo" = die Art des Verbundenseins, die innere Beschaffenheit der Verbindungen, und bezeichnet Wasser, welches einen Bestandteil eines chemischen Körpers ausmacht, ohne welchen der Körper nicht vollständig ist, bezw. nicht existiert.

Frage 100. Was lässt sich über die Eigenschaften des Regen- oder Schneewassers aussagen?

Antwort. Das Regen- und Schneewasser kommt in seinen Eigenschaften dem vollkommen reinen oder destillierten Wasser am nächsten, indem es, abgesehen von etwa zufälligen grösseren Beimengungen von festen nicht gelösten Körpern, wie Staub, Sporen, Infusorien, Algen etc. (siehe Erkl. 448), als kondensierter Wasserdampf nur durch geringe Mengen von Körpern, welche in der atmosphärischen Luft enthalten sind, verunreinigt ist. So finden sich im Regenwasser und besonders in dem zuerst fallenden Teil geringe Mengen von Kohlensäureanhydrid, salpetrigsaurem Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd etc. aufgelöst.

Es ist daher das Regen- und Schneewasser das reinste natürlich vorkommende Wasser und wird infolgedessen auch als weiches Wasser bezeichnet (siehe die Erkl. 449 und 450).

Erkl. 448. Im Sommer kommt es nicht selten vor, dass man in den Hochalpen intensiv rot und schwefelgelb gefärbtem Schnee begegnet. Vielseitig wird nun dem Vorkommen solcher Schneefelder von Seiten der Eingeborenen eine schlimme Bedeutung beigelegt, während es ganz sicher ist, dass die färbenden Körper nicht von andern Planeten zu uns gelangt sind. Es ist zwar nicht zu leugnen, wie eigene Erfahrung bestätigt, dass der erstmalige Anblick solcher Schneefelder überrascht. Der rote Schnee verdankt seine schöne Farbe einer an Kalkfelsen vorkommenden Alge, Haematococcus nivalis (Protococcus haematococcus), deren einzelne ungeheuer kleinen Körnchen vom Wind über den Schnee geweht werden. Dieselben sehen, unter dem Mikroskop betrachtet, gelblich und einer Pomeranze ähnlich aus, lassen aber, auf den Schnee gelangt, denselben sehr schön rotgefärbt erscheinen.

Der gelbe Schnee und Regen, der sogen. Schwefelschnee oder Schwefelregen, verdankt seine gelbe Farbe dem vom Wind angewehten Blütenstaub hauptsächlich von Blüten der Nadelhölzer, welcher vom Wind auf grosse Entfernungen hin fortgetragen wird.

Erkl. 449. Ein gewisser Gehalt des Wassers an Kalk und Magnesiasalzen erteilt dem Wasser jene Eigenschaften, die wir als Härte bezeichnen. Unter der Härte selbst unterscheidet man wiederum eine bleibende und eine vorübergehende Härte, welche zusammen mit dem Ausdruck Gesamthärte bezeichnet wird. In Deutschland hat sich sozusagen stillschweigend der Brauch eingeführt, den Härtegrad eines Wassers durch den Gehalt von 100 000 Teilen Wasser auszudrücken. Wenn also ein

Wasser auf 100000 Gewichtsteilen 15 Gewichtsteile Magnesium und Calciumoxyd enthält, so hat das Wasser eine Härte von 15° (15 Grad).

Die Bestimmung der Härte eines Wassers geschieht in der Weise, dass man eine Seifenlösung, welche eine bekannte Menge von Kalk und Magnesiumsalz zur vollständigen Zersetzung erfordert, allmählich tropfenweise und so lange zu einer bestimmten Menge Wasser hinzugiesst, bis in demselben durch Schütteln Schaum erzielt wird. Es wird dann aus der Menge der bis zur Schaumbildung verbrauchten Seifenlösung auf den Gehalt des untersuchten Wassers an Kalk- und Magnesiumsalzen geschlossen und damit der Härtegrad bestimmt. Ausführliches hierüber findet man in dieser Encyklopädie in demjenigen Lehrbuch, welches über „die Chemie und chemische Technologie des Wassers“ handelt (siehe die Erkl. 450 und 451).

Erkl. 450. Die Härte eines Wassers ist eine vorübergehende, wenn dieselbe durch kohlensaure Salze, welche durch freies Kohlensäureanhydrid des Wassers gelöst sind, bedingt ist. Solches Wasser verliert durch Kochen den grössten Teil seiner Härte, indem dadurch das Kohlensäureanhydrid aus dem Wasser ausgetrieben und infolgedessen der darin gelöste kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia als in Wasser unlöslich ausfällt.

Erkl. 451. Unter bleibender Härte des Wassers versteht man diejenige Härte, welche durch einen Gehalt von schwefelsaurem oder chlorsaurem Kalk- oder Magnesiasalz erzeugt ist. Dieselben lassen sich durch einfaches Kochen nicht entfernen.

Frage 101. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften des sog. Quell- oder Trinkwassers?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des sog. Quell- oder Trinkwassers sind folgende:

Das Trink- oder Quellwasser ist klar, in dünnen Schichten betrachtet farblos, in dicken Schichten blau (siehe Erkl. 434) und frei von besonderem Geruch. Sein Geschmack ist angenehm und erfrischend infolge seines Gehalts an Bestandteilen, welche es beim Durchgang durch die Erde in mehr oder weniger grosser Menge auflöst.

Je nachdem das Quell- oder Trinkwasser andere Körper gelöst enthält, wird es als gutes oder schlechtes und als hartes oder weiches Trinkwasser bezeichnet.

Als gutes Trinkwasser soll das Wasser klar und reinschmeckend sein und ausser Kohlensäureanhydrid und Sauerstoff nicht

Erkl. 452. Hartes Wasser und besonders solches, welches eine bleibende Härte hat (siehe Erkl. 451), ist zu vielen Zwecken nicht zu gebrauchen. Ist das Wasser reich an löslichen Salzen, wie z. B. Magnesiumchlorid, so wirkt es nachteilig auf die Verdauungswerkzeuge. Ein grösserer Gipsgehalt im Wasser ist für die Zuckerfabrikation nachteilig, da sich infolge Bildung von Niederschlägen die Filter verstopfen. Für Bierbrauereizwecke wirkt wiederum der Gipsgehalt vorteilhaft, indem durch die sich bildenden Niederschläge die Klärung befördert wird. Im allgemeinen ist eine grössere Härte des Wassers nachteilig, indem sich dadurch in Dampfkesseln Niederschläge, sogen. Kesselstein bildet. Wird hartes Wasser zum Waschen benutzt, so zersetzen die darin gelösten Salze einen grossen Teil der Seife, indem sie sich mit der Fettsäure der Seife verbinden und so z. B. fettsaure Magnesia, fett-

sauren Kalk etc. bilden, Körper, welche sich als klebrige schmierige Massen absetzen. Es kommt erst dann die Seife zur lösenden und reinigenden Wirkung, wenn alle Härtebestandteile des Wassers ausgeschieden sind.

Erkl. 453. Auch in der Küche verursacht das harte Wasser viele Verdriesslichkeiten, indem sich darin die Gemüse und besonders die Hülsenfrüchte nicht recht weichkochen lassen, da sich die erdigen Härtebestandteile des Wassers in harten Krusten auf den Früchten absetzen und dadurch das Eindringen des Wassers und infolgedessen die Erweichung und das Garkochen erschweren.

Erkl. 454. Die üblen Eigenschaften des harten Wassers kann man bedeutend vermindern, wenn man demselben etwas kohlensaures oder doppelkohlensaures Natrium oder etwas Borax hinzufügt. Im ersteren Fall werden die Kalk- und Magnesiasalze in unlösliche Karbonate, kohlensaurer Kalk (Kreide) und kohlensaure Magnesia übergeführt und ausgefällt, und in letzterem Falle zum Teil als Borverbindungen gefällt und zum Teil derart in Lösung erhalten, dass eine Ausscheidung auch beim Kochen nicht eintritt.

Setzt man daher hartem Wasser etwas Borax oder doppelkohlensaures Natrium hinzu, welche Salze auf die Gesundheit durchaus nicht nachteilig wirken, so kochen sich Gemüse und besonders Hülsenfrüchte auch in hartem Wasser weich.

Ausführliches hierüber findet man in denjenigen Lehrbüchern dieser Encyklopädie, welche über „die chemischen Prozesse in der Küche“ bezw. „die Chemie und die chemische Technologie des Wassers“ handeln.

mehr als 0,01 bis 0,03 Prozent (auf 1 Liter Wasser 0,1 bis 0,3 Gramm) feste Bestandteile enthalten, wie z. B. Calcium- und Magnesiumkarbonat, Calcium- und Magnesiumsulfat, Calcium- und Magnesiumchlorid und Alkalisalze, jedoch keine die lebenden Organismen fortpflanzende und fäulniserregende organische Substanzen, wie z. B. Ammoniak etc. (siehe die Erkl. 452—454).

Frage 102. Was versteht man unter Mineralwasser im allgemeinen?

Antwort. Unter Mineralwasser (siehe die Erkl. 455 und 457) versteht man im allgemeinen solche Quellwasser, denen wegen ihrer Temperatur oder gewisser in ihnen enthaltenen mineralischen Bestandteile heilkräftige Wirkungen zukommen.

Man unterscheidet als solche:

1). Thermalwasser,
2). Bitterwasser,
3). Salzwasser,
4). Schwefelwasser,
5). Stahlwasser (Eisenwasser),
6). Säuerlinge,
7). alkalische Wasser.

Unter Thermalwasser (siehe Erkl. 456) versteht man solche Wasser, welche nicht nur mit einem aussergewöhnlichen Gehalt an mineralischen Bestandteilen, son-

Erkl. 455. Das Wort „Mineral“ kommt von dem mlatein. „minerāle“ = das Berggut und zeigt hier an, dass das Wasser mit einem starken Gehalt an Erdbestandteilen dem Boden entspringt.

Erkl. 456. Das Wort „thermal“ kommt von dem griech. „θέρμα“ (therma) = die Wärme.

dern auch mit erhöhter Temperatur der Erde entspringen.

Als Bitterwasser bezeichnet man diejenigen Wasser, deren wesentliche Bestandteile Bitter- und Glaubersalz sind, und als Salzwasser solche, welche grössere Mengen Kochsalz gelöst enthalten.

Die Schwefelwasser zeichnen sich dadurch besonders vor anderen Wassern aus, dass sie reichlich mit Schwefelwasserstoff geschwängert sind, während Stahlwasser mehr oder weniger viel Eisen aufgelöst enthalten.

Mit Säuerlingen benennt man im allgemeinen solche Mineralwasser, welche viel Kohlensäureanhydrid gelöst enthalten, und mit alkalischen Wassern bezeichnet man in der Regel diejenigen Wasser, welche aussergewöhnlich reich an doppelkohlensaurem Natrium sind (siehe die Erkl. 455—457).

Erkl. 457. Ausführliches über die Mineralwasser findet man in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie, welches über „die Chemie und chemische Technologie der natürlichen und künstlichen Mineral- und Bitterwasser handelt.

Frage 103. Welches sind die wesentlichen Eigenschaften des See- oder Meerwassers?

Antwort. Die wesentlichen Eigenschaften des See- oder Meerwassers sind folgende (siehe Erkl. 458):

Es hat eine grünliche Farbe und infolge seines hohen Salzgehalts (Magnesiasalze) einen ekelhaften Geschmack und ausserdem ein höheres spezifisches Gewicht. Das Meer- oder Seewasser ist weder zum Trinken noch zum Waschen zu gebrauchen und hat alle Eigenschaften der grössten Härte.

Die Zusammensetzung desselben weicht an verschiedenen Orten von einander ab und ist folgende:

10 000 Teile Meerwasser enthalten:

Wesentliche Bestandteile:	Oertlichkeit:								
	Lagunen von Venedig	Hafen von Livorno	Mittelmeer bei Cette	Stiller Ozean von	Stiller Ozean bis	Atlantischer Ozean von	Atlantischer Ozean bis	Nordsee	Rotes Meer
Chlornatrium	228,46	261,91	294,24	258,85	258,87	264,42	295,54	255,13	303,0
Chlorkalium	8,33	11,11	5,05	—	—	—	—	—	28,8
Bromnatrium	—	—	5,56	3,07	4,01	3,26	5,20	3,73	6,4
Chlormagnesium	25,91	30,26	32,19	48,84	43,45	—	—	46,41	40,4
Calciumsulfat	6,02	8,94	13,57	16,22	16,22	15,57	20,46	16,22	17,9
Magnesiumsulfat	27,50	30,90	24,77	11,17	11,04	5,84	10,66	7,06	27,4
Kaliumsulfat	—	—	—	13,59	13,27	14,99	18,10	15,29	29,5
Calciumcarbonat	—	—	1,14	—	—	—	—	—	—
Summe:	291,22	343,12	376,52	351,74	346,86	304,08	349,96	343,84	453,4
Die spez. Gewichte betragen:	1,0184	1,0231	1,0258	1,0264	1,0260	1,0244	1,0287	—	1,0306

Der Gehalt an Salzen nimmt nach dem Aequator hin zu und nach den Polen hin ab. Der mittlere Salzgehalt beträgt in den Aequatorialgegenden 362 und in den Polargegenden 335 Gewichtsteile auf 10000 Gewichtsteile Wasser.

Der Salzgehalt des Wassers der Ostsee ist am geringsten und steht demjenigen der andern Meere bedeutend zurück.

Es beträgt der mittlere Salzgehalt von 10000 Teilen Meerwasser:

in der Nordsee	im Atlantik	im Kattegat	in der Ostsee	im Mittelländ. Meer	im Schwarzen Meer	im Karaib. Meer
328	343	151,2	48,1	375	158,9	361

Ausser den erwähnten Bestandteilen enthält das Meerwasser unter anderem noch: Kohlensäureanhydrid, Phosphorsäure, Fluor, Jod, Silicium, Lithium, Mangan etc. etc.

Erkl. 458. Das Seewasser ist das härteste Wasser und seines starken Salzgehalts wegen zum Kochen und Waschen nicht zu verwenden. Versucht man mit demselben sich unter Gebrauch von Seife zu waschen, so wird die Seife vollständig zersetzt und bildet eine schmierige Masse, welche an der Haut haftet. Wird aber das Meerwasser in Eismaschinen zum Gefrieren gebracht, so scheidet sich dasselbe in 2 Teile; der obere gefrorene Teil, das abgeschiedene Eis, ist ziemlich reines Wasser und der untere Teil eine konzentrierte Salzlösung. Diese Methode der Gewinnung von reinem Wasser durch Ausfrieren des Seewassers hat grosse Aussicht, der oft auf hoher See eintretenden Süsswassernot zu begegnen.

δ). Ueber die Verwertung des Wassers oder Wasserstoffoxyds im allgemeinen.

Frage 104. Was kann man über die Verwertung des Wassers im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung des Wassers kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

In reinem Zustand und als sog. destilliertes Wasser wird das Wasser zur Lösung anderer Körper behufs Reindarstellung oder Erzielung anderer chemischer Körper und zur Bereitung von Arzneien vielfach benutzt.

In weniger reinem Zustand dient es Menschen, Tieren und Pflanzen als unentbehrlichstes Nahrungsmittel zum Leben.

In dem Gewerbe und der Industrie überhaupt verwendet man das Wasser als Lösungsmittel bei Bereitung vieler Stoffe. Es dient ferner in der mannigfaltigsten Weise allgemein als Reinigungs-

mittel. In Dampf übergeführt wird es zur Bewegung grosser Maschinen, der sog. Dampfmaschinen, und als fliessendes Wasser zum Betriebe von Mühlen aller Art benutzt.

In Gestalt von Flüssen, Seen und Meeren bildet es die Unterlage und Bahn zur Fortbewegung grosser Lasten.

ε). Ueber die Entdeckung des Wassers im allgemeinen.

Frage 105. Was kann man über die Entdeckung des Wassers aussagen?

Erkl. 459a. *Lavoisier* (siehe Antwort auf Frage 56) und *James Watt* haben 1783 ebenfalls bestätigt, dass sich durch Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff Wasser bilde. Einige Jahre später (1789) fanden die Holländer *Deimann* und *Paets* in Troostwyk, dass Wasser sich durch Reibungselektricität in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen lasse.

Antwort. Ueber die Entdeckung des Wassers kann man folgendes aussagen:

Der griechische Philosoph *Thales* (geboren um 640 v. Chr. zu Milet in Kleinasien) betrachtete das Wasser als Urstoff und dasjenige Element (siehe Erkl. 22), aus welchem alle übrigen Stoffe zusammengesetzt seien.

Erst 1781 entdeckte *Cavendish* (siehe Erkl. 419), dass das Wasser durch die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff gebildet werde (siehe Erkl. 459a).

---

b). Ueber das Wasserstoffsuperoxyd oder das Wasserstoffdioxyd.

Formel = H_2O_2. Molekulargewicht = 34.

α). Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds oder Wasserstoffdioxyds im allgemeinen.

Frage 106. Wie kommt das Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd in der Natur vor?

Erkl. 459b. Ueber das Vorkommen und die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd in den Mineralwassern und Quellwassern überhaupt sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Immerhin sei erwähnt, dass Dr. *Will* in seiner wertvollen Schrift über „Homburgs Heilquellen" diesbezügliche auf Veranlassung Dr. *Rolles* ausgesprochene Vermutungen des allzufrüh verstorbenen Professors Dr. *Weith* bereits erwähnt hat.

Antwort. Das Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd kommt in der Natur in sehr geringen Mengen fertiggebildet vor und zwar nach Gewittern und starken Schneefällen in der atmosphärischen Luft und dem niedergegangenen Regenwasser und Schnee, mit welchen es in die Erdoberfläche gelangt und sich darin kurze Zeit unzersetzt erhält (siehe Erkl. 459b).

β). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Wasserstoffsuperoxyds oder Wasserstoffdioxyds im allgemeinen.

Frage 107. In welcher Weise kann man Wasserstoffsuperoxyd darstellen?

Antwort. Das Wasserstoffsuperoxyd kann man unter anderem dadurch erzeugen, dass man entweder feinzerteilte

Metalle, wie z. B. Blei, Zink, Cadmium etc. bei Zutritt von atmosphärischer Luft mit Wasser und Säuren in Berührung bringt[1]), oder dass man Baryumsuperoxyd (BaO_2) mit Säuren zersetzt[2]).

[1]) Siehe Erkl. 472.
[2]) „ Antwort auf die Fragen 108 u. 109.

Frage 108. Wie kann man Wasserstoffsuperoxyd aus Baryumsuperoxyd gewinnen?

Antwort. Aus Baryumsuperoxyd[1]) kann man wie folgt Wasserstoffsuperoxyd = H_2O_2 gewinnen:

Experiment 55. Man stelle vorerst 120 Gramm verdünnte Schwefelsäure dar, indem man, siehe Figur 78, in dem Becherglas B 20 Gramm konzentrierte Schwefelsäure mit 100 Gramm destilliertem Wasser mischt[2]).

Hierauf setze man das Becherglas B mit der verdünnten Schwefelsäure, wie in der Figur 78 gezeigt ist, in das mit Wasser und Eis gefüllte Kühlgefäss E und schütte in die durch Eis fortwährend kalt erhaltene verdünnte Schwefelsäure des Becherglases B unter beständigem Rühren mittels eines Glasstabs zerriebenes Baryumsuperoxyd und zwar so lange, bis die verdünnte Schwefelsäure fast vollständig neutralisiert ist[3]).

Giesst man alsdann den erhaltenen dünnen weissen Brei, siehe Figur 81, auf das Filter[4]) des auf der Flasche C aufgesetzten Trichters A, so erhält man eine wasserhelle Flüssigkeit, welche eine wässerige und etwas unzersetzte Schwefelsäure enthaltende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ist[5]).

Will man das Wasserstoffsuperoxyd möglichst rein[6]) und in konzentriertem Zustand erhalten, so setze man dem gewonnenen Filtrat noch tropfenweise so lange Barytwasser hinzu[7]), bis die Lösung vollkommen neutral geworden ist und filtriere die Flüssigkeit abermals. Das so erhaltene säurefreie Filtrat giesse man alsdann in eine flache Schale und stelle dieselbe unter die Glocke einer Luftpumpe, dem sog. Rezipient, unter welchem sich ein flaches mit konzentrierter Schwefelsäure angefülltes Gefäss befindet. Durch Absaugen der Luft aus dem Rezipient

[1]) Siehe die Erkl. 460 und 461.
[2]) „ das Experiment 1 und die Figur 1.
[3]) „ die Erkl. 462—464.
[4]) „ „ „ 466 und 467.
[5]) „ Erkl. 468.
[6]) „ ebendaselbst.
[7]) „ Erkl. 469.

Erkl. 460. Das Wort „Super-“ oder „Hyperoxyd“ bezeichnet eine höhere Oxydationsstufe und kommt von dem latein. „super“ = über bezw. dem griech. „ὑπέρ“ (hypér) = über: Ueberoxyd.

Erkl. 461. Es ist vorteilhaft, zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 55 statt Baryumsuperoxyd (BaO_2) das in reinem Zustand käuflich zu habende Baryumsuperoxydhydrat ($BaO_2 + 6H_2O$) zu verwenden. Ausführliches über Baryumsuperoxyd und Baryumsuperoxydhydrat wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Figur 78.



Erkl. 462. Das Wort „neutralisiert“ kommt von dem mlatein. „neutralisāre“ = aufheben und bedeutet in der Chemie, dass chemische Körper sich derart miteinander verbunden haben, dass eine neue chemische Verbindung entstanden ist, in welcher keine der früheren Eigenschaften mehr vorwaltet. Eine vollständige Neutralisation wird also zwischen einem sauren und einem alkalischen Körper erreicht, wenn dieselben derart miteinander gemischt bezw. verbunden werden, dass die erhaltene Lösung weder sauer noch alkalisch ist (siehe Erkl. 464).

Erkl. 463. Zur Neutralisation der angewendeten 20 Gramm reiner konzentrierter Schwefelsäure, welche bei einem spezifischen Gewicht von 1,840 = 98,5 % reine H_2SO_4 enthält, gebraucht man circa 33,2 Gramm Baryumsuperoxyd (BaO_2) oder 54,5 Gramm Baryumsuperoxydhydrat ($BaO_2 + 6H_2O$).

Erkl. 464. Um sich zu überzeugen, dass die angewendete Schwefelsäure fast vollständig neutralisiert ist, bringt man mittels des Glasstabs einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück blaues Lackmuspapier (siehe Erkl. 465). Wird dann das Lackmuspapier stark gerötet, dann ist noch ziemlich viel Säure in Ueberschuss; wird dasselbe aber nur schwach gerötet, dann ist die Neutralisation fast vollständig erreicht.

Erkl. 465. Das zur Bestimmung der Neutralisation erforderliche Lackmuspapier wird in der Weise dargestellt, dass man 10 Gewichtsteile Lackmusfarbstoff (derselbe ist dargestellt aus Flechten der Gattung Roccella) in 60 Gewichtsteile destilliertem Wasser einweicht und mit der erzielten blauen Flüssigkeit weisses Fliess- oder sog. Filtrierpapier tränkt. Das getrocknete Lackmus-Reagenspapier lässt sich in einer verschlossenen Glasflasche längere Zeit aufbewahren.

Erkl. 466. Das Wort „Filtrieren" (italien. filtrare, franz. filtrer) kommt von dem mlatein. „filtrum" = Filz, Seihetuch, und bedeutet das Durchseien einer Flüssigkeit behufs Trennung derselben von festen Beimengungen mittels poröser Körper, wie Sand, Gewebe und ungeleimtem Papier etc. Unter „Filter" versteht man also den Stoff, durch welchen die Filtration bewirkt wird, und unter „Filtrat" die bereits filtrierte, mithin klare Flüssigkeit (siehe Erkl. 467).

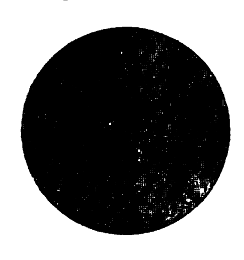
Erkl. 467. Eine Filtration mittels Filtrierpapier führt man in der Regel wie folgt aus: Man schneidet ein Stück poröses farbloses und lösliche Bestandteile nicht enthaltendes ungeleimtes Papier, sog. Filtrierpapier kreisrund, siehe Figur 79, und faltet dasselbe derart 4fach zusammen, siehe die Figuren 79 und 80, dass zuerst die Papierflächen 2 und 3 auf die Flächen 1 und 4 und dann die Rückseite der Fläche 3 auf die Rückseite der Fläche 2 zu liegen kommen. Hierauf öffnet man die Falte zwischen 3 und 4 in der Weise, dass man einen unten geschlossenen Papiertrichter erhält, siehe Fig. 80, der einerseits aus den drei aufeinanderliegenden Flächen 1, 2 und 3 und andererseits aus der Fläche 4 gebildet wird und im Innern die Flächen 3 und 4 zeigt, siehe Figur 80. Den so erhaltenen Papiertrichter, das sog. Filtrum oder Filter, setzt man alsdann in den Glastrichter A, siehe Figur 81, welcher in der Flasche B steht. Zwischen den Trichter A und die Oeffnung der Glasflasche B klemmt man das Stückchen Bindfaden f ein, um der atmo-

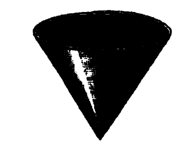
entsteht ein luftverdünnter Raum, in welchem dann die Verdampfung des Wassers ohne Anwendung von Wärme leicht und rasch vor sich geht, indem die konzentrierte Schwefelsäure den entstehenden Wasserdampf fortwährend absorbiert [1]). Man erhält dann auf diese Weise eine konzentrierte Lösung von reinem Wasserstoffsuperoxyd [2]).

---

1) Siehe die Erkl. 470 und 471.
2) „ Erkl. 472.

Figur 79 und 80.

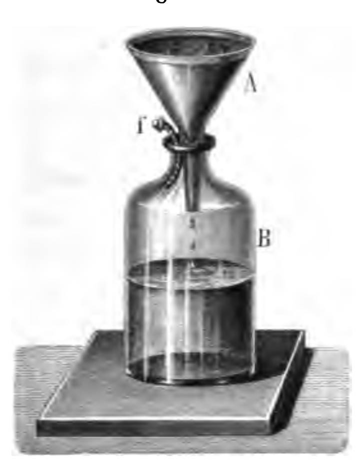




sphärischen Luft in der Flasche B durch die gebildete Oeffnung freien Abzug zu gestatten.

Giesst man nun in das Filter des Trichters A eine Flüssigkeit, so muss dieselbe durch die Poren des Filters hindurchpassieren, um in die untergestellte Flasche zu gelangen, siehe Figur 81, wobei von dem Filter die festen ungelösten Bestandteile zurückgehalten werden und die Flüssigkeit vollkommen klar abläuft, so dass das sog. Filtrat nur gelöste Körper enthält.

Figur 81.



Erkl. 468. Da das Wasserstoffsuperoxyd sich sehr leicht zersetzt, so ist es bis jetzt nicht gelungen, dasselbe vollkommen rein bezw. ganz wasserfrei darzustellen. Da ein geringer Säuregehalt zur Haltbarkeit desselben beiträgt und sowohl dieser als auch die Verdünnung durch Wasser die experimentelle und technische Verwendung nicht beeinträchtigen, so sieht man in der Regel von einer vollkommenen Reinigung und Konzentrierung ab.

Erkl. 469. Das sog. Barytwasser ist eine Lösung von Barynmhydrat ($Ba(OH)_2$) in destilliertem Wasser. Diese Lösung hat alkalische Eigenschaften und neutralisiert daher Säuren (siehe Erkl. 463). Wird also zu der noch sauren Wasserstoffsuperoxydlösung Barytwasser hinzugefügt, so verbindet sich nach folgender chemischer Gleichung Barythydrat ($Ba(OH)_2$) mit der Schwefelsäure (H_2SO_4) zu unlöslichem und durch Filtration entfernbarem schwefelsaurem Baryt ($BaSO_4$) und befreit dadurch die Wasserstoffsuperoxydlösung von der Schwefelsäurebeimischung:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Barythydrat}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Baryum}}{BaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Erkl. 470. Da Wasserstoffsuperoxyd durch Wärme leicht zersetzt wird, so muss die Ver-

dampfung des Wassergehalts der Lösung ohne Anwendung von Wärme bewerkstelligt werden, was in einem luftverdünnten Raum leichter von statten geht. Es werden daher mittels der Luftpumpe zuerst die Luft und dann von Zeit zu Zeit die gebildeten Wasserdämpfe abgesaugt. Die konzentrierte Schwefelsäure unterstützt die Entwässerung dadurch, dass sie die Eigenschaft hat, Feuchtigkeit zu absorbieren (siehe Erkl. 256). Ausführliches über die Verdampfung im luftverdünnten Raum und über die Einrichtung der Luftpumpe findet man in denjenigen Lehrbüchern dieser Encyklopädie, welche über „Aërostatik“ und „Aërodynamik“ handeln.

Erkl. 471. Die Konzentrierung des Wasserstoffsuperoxyds bezw. die Ausscheidung eines Teils des Lösungswassers kann man auch dadurch erreichen, dass man die Flüssigkeit gefrieren lässt. Es scheidet sich dann der grösste Teil des Wassers ab und erstarrt zu Eis, welches entfernt werden kann, während Wasserstoffsuperoxyd in konzentrierter Lösung durch Kälte nicht fest wird und sich als sirupähnliche Flüssigkeit von dem Eis absondert und gewonnen wird.

Erkl. 472. Wasserstoffsuperoxyd bildet sich auch unter anderem, wenn man feinzerteiltes (geraspeltes) Blei mit verdünnter Schwefelsäure in einer grösseren Flasche schüttelt. Es nimmt dann an dem chemischen Prozess, wie folgende Gleichung zeigt, auch der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft teil.

$$Pb + H_2SO_4 + O_2 = PbSO_4 + H_2O_2$$

Blei — Schwefelsäure — Sauerstoff — Schwefelsaures Blei — Wasserstoffsuperoxyd

(Siehe auch die Erkl. 473—475.)

Frage 109. Worin besteht der chemische Vorgang bei dem Experiment 55?

Antwort. Der chemische Vorgang bei dem Experiment 55 besteht darin, dass die chemischen Anziehungskräfte oder sog. Affinitäten [1]), welche den Bestandteilen der chemischen Verbindungen: Schwefelsäure = H_2SO_4 und Baryumsuperoxyd = BaO_2 innewohnen, dadurch zur gegenseitigen Aeusserung gebracht werden, dass die flüssige Schwefelsäure mit dem Baryumsuperoxyd in innige Berührung versetzt wird.

Infolgedessen findet unter den Bestandteilen der aufeinanderwirkenden chemischen Verbindungen eine andere Gruppierung bezw. eine gegenseitige Auswechselung der Atome bezw. Bestandteile statt. Es tritt das Baryum, indem es

[1]) Siehe Erkl. 25.

Erkl. 473. Verwendet man statt Schwefelsäure z. B. Chlorwasserstoffsäure (HCl), so findet die chemische Zersetzung des Baryumsuperoxyds nach folgender Gleichung statt:

$$BaO_2 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$

Chlorwasserstoffsäure — Baryumchlorid

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

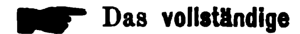
4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.


Das **vollständige**

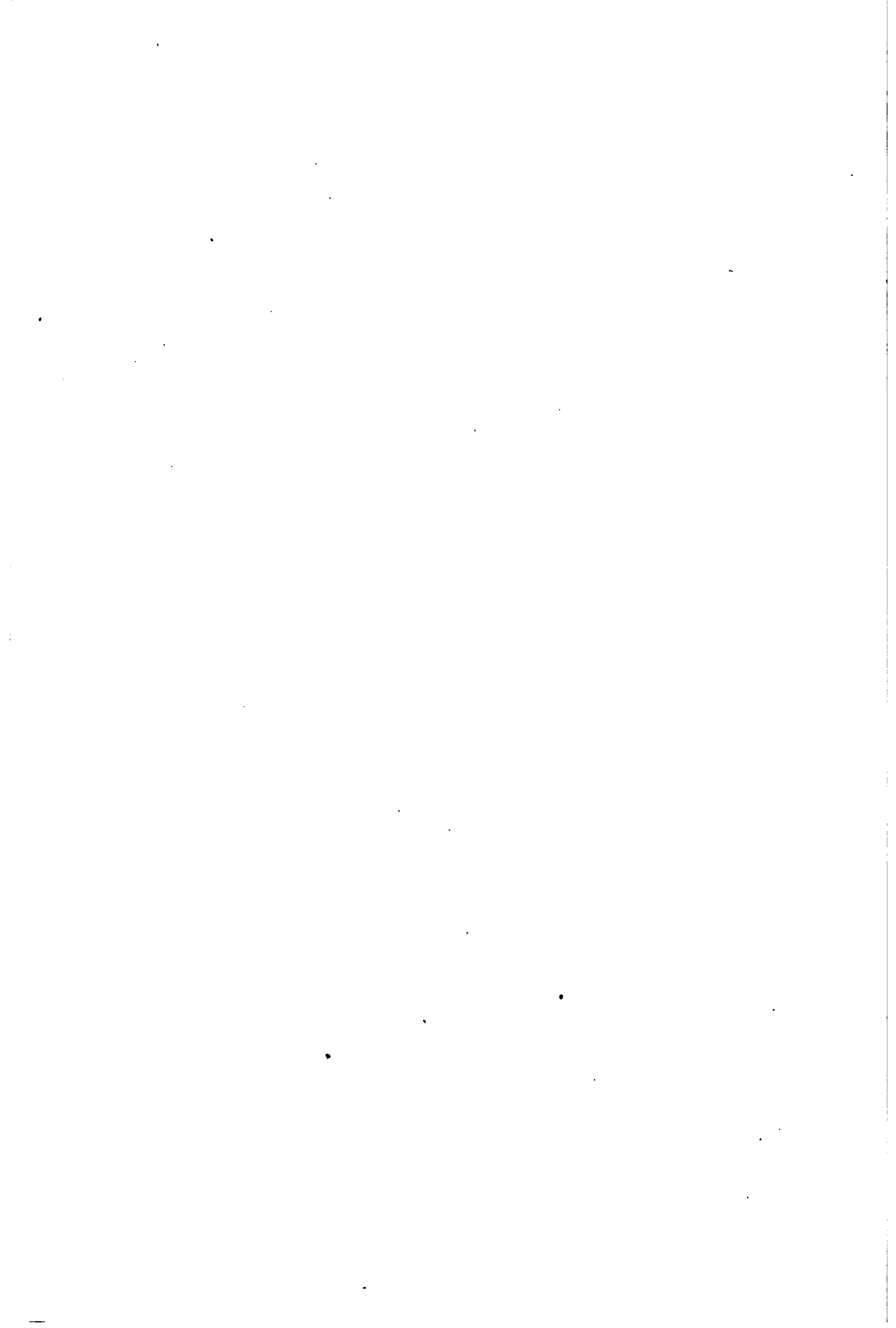
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

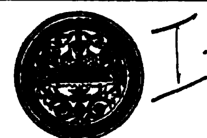
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



301. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 293. — Seite 129—144. Mit 4 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.**
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 293. — Seite 129—144. Mit 4 Figuren.

Inhalt:

Elementar- und Experimental-Chemie. — Ueber die chemischen Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff (Fortsetzung). — Ueber die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds im allgemeinen. — Ueber die Verwertung und über die Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds im allgemeinen. — Ueber die Oxydation bezw. Verbrennung im allgemeinen. — Ueber die Oxyde im allgemeinen. — Ueber die Reduktion im allgemeinen. Ueber den Stickstoff oder das Nitrogen. — Ueber das Vorkommen und über die Darstellung oder Gewinnung des Stickstoffs im allgemeinen.

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 474. Man kann auch Wasserstoffsuperoxyd gewinnen, wenn man Baryumsuperoxyd in Wasser verteilt und in das Gemisch Kohlensäureanhydrid einleitet. Das gebildete kohlensaure Baryum ist unlöslich und lässt sich durch Filtration leicht trennen. Der dabei stattfindende chemische Prozess wird durch folgende chemische Gleichung ausgedrückt:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

Baryumsuperoxyd, Kohlensäureanhydrid, Wasser, Kohlensaures Baryum, Wasserstoffsuperoxyd

Erkl. 475. Es bleibt sich für den chemischen Prozess gleich, ob man Baryumsuperoxyd $= BaO_2$ oder Baryumsuperoxydhydrat $= BaO_2 + 6H_2O$ verwendet. Nur muss man im letzteren Falle soviel mehr an Gewicht verwenden, als der Gehalt an Hydratwasser beträgt. Ausführliches hierüber wird in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie gesagt, welches über „die rechnende Chemie bezw. Stöchiometrie“ handelt.

sich von dem mit ihm verbundenen Sauerstoff loslöst, in der Schwefelsäure an Stelle der Wasserstoffatome und bildet schwefelsaures Baryum, während der dadurch verdrängte Wasserstoff sich mit dem freigewordenen Sauerstoff zu Baryumsuperoxyd verbindet, wie durch folgende chemische Gleichung dargestellt wird:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Baryumsuperoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Baryum, Wasserstoffsuperoxyd

Da nun von den neugebildeten Körpern nur der eine, nämlich das schwefelsaure Baryum, unlöslich ist, so scheidet sich dasselbe als fester Körper aus und sammelt sich bei der Filtration auf dem Filter, während das lösliche Wasserstoffsuperoxyd in Lösung bleibt und als Filtrat getrennt gewonnen wird [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 466 und 473—475.

γ). Ueber die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds oder Wasserstoffdioxyds im allgemeinen.

Frage 110. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds oder Wasserstoffdioxyds?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds oder Wasserstoffdioxyds sind folgende:

1). Das Wasserstoffsuper- oder Wasserstoffdioxyd, welches der sauerstoffreichste Körper ist, den die Chemie kennt, enthält 94,1 % Sauerstoff und stellt eine farblose und vollkommen klare durchsichtige und in konzentriertem Zustand sirupähnliche Flüssigkeit dar.

2). Es hat einen bitterlichherben und ätzenden Geschmack, erregt auf die Haut gebracht heftiges Jucken und erzeugt weisse Flecken.

3). In Wasser ist das Wasserstoffsuperoxyd in jedem Verhältnis löslich, jedoch weniger in Aether.

4). Aus wässeriger Lösung scheidet es sich beim Gefrieren aus, indem sich das Wasser in Eis verwandelt, während das Wasserstoffsuperoxyd, welches bei einer Kälte von — 32° Celsius noch nicht fest wird, sich in Form einer dickeren Flüssigkeit ausscheidet.

5). In konzentriertem Zustand aufbe-

wahrt, zersetzt es sich bald freiwillig in Wasser und Sauerstoff ($H_2O_2 = H_2O + O$), während es in verdünnten, z. B. 3 prozentigen Lösungen, welche mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert sind, in kühlem dunklem Raum sich mehrere Monate hindurch unzersetzt erhalten lässt. Bei einer Temperatur von 50° findet die bereits mit 25° beginnende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter stürmischer Sauerstoffentbindung statt und in dem Masse besonders heftig, als die Lösung konzentriert ist [1]).

6). Das Wasserstoffsuperoxyd hat ferner die Eigenschaften, sowohl oxydierend als auch reduzierend zu wirken. Es verwandelt Selen, Chrom, Arsen etc., wenn mit ihnen zusammengebracht, in die entsprechenden Säuren; schwarzes Schwefelblei (PbS) ähnlich wie das Ozon [2]) in weisses schwefelsaures Bleioxyd ($PbSO_4$) und bleicht organische Substanzen [3]). Reduzierend wirkt es auf manche Sauerstoffverbindungen, indem es Superoxyde in Oxyde verwandelt und Oxyde wiederum in Metalle zurückführt. So reduziert es z. B. Bleisuperoxyd (PbO_2) zu Bleioxyd (PbO) und Silberoxyd (Ag_2O) zu Silbermetall (Ag), wie folgende chemische Gleichungen darthun:

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$$
$$Ag_2O + H_2O_2 = 2\,Ag + H_2O + O_2$$ [4])

7). Mit einer Reihe von Körpern, wie z. B. Platinmoor (Platinschwamm) [5]), feinzerteiltem Gold, Silber und Kohlenpulver etc. zusammengebracht, zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch in Wasser und Sauerstoff, ohne dass die mit ihm zusammengebrachten Körper im geringsten selbst verändert werden [6]).

8). Das Wasserstoffsuperoxyd färbt schon in ganz geringen Mengen oder in sehr verdünnten Lösungen Jodkalium-

[1]) Siehe Experiment 56 und Erkl. 476.
[2]) „ „ 30.
[3]) „ Antwort der Frage 114.
[4]) „ auch Experiment 12.
[5]) „ Erkl. 353.
[6]) „ Experiment 57 und die Erkl. 477 und 478.

stärkekleister [1]) in Gegenwart von Säuren, ähnlich wie das Ozon [2]), blau. Verdünnte Chromsäureanhydridlösung oder eine Lösung des doppelchromsauren Kaliums, welche mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, nehmen, mit ganz geringen Mengen Wasserstoffsuperoxyd versetzt, eine schöne tiefblaue Farbe an, welche durch Schütteln mit etwas Aether der Lösung als blaue Flüssigkeit entzogen und von derselben getrennt werden kann [3]).

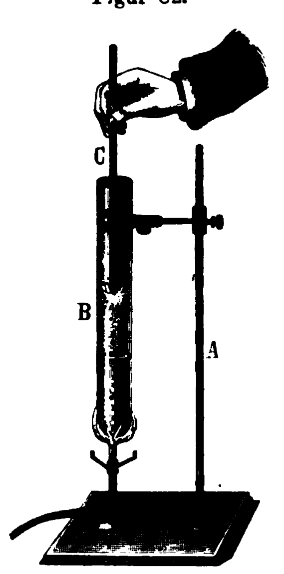
---

[1]) Siehe Erkl. 255.
[2]) „ die Experimente 26 u. 58 und die Erkl. 245 u. 246.
[3]) „ Experiment 59.

Frage 111. Mittels welchen Experiments kann man darthun, dass sich Wasserstoffsuperoxyd durch Erhitzen unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt?

Antwort. Dass sich Wasserstoffsuperoxyd durch Erhitzen unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt, kann man mittels folgenden Experiments darthun:

Figur 82.



Experiment 56. Den geräumigen Reagenscylinder B, welcher an dem Stativ A befestigt ist, siehe Figur 82, fülle man $^1/_3$ voll mit konzentrierter Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und erwärme dieselbe mit einer schwachbrennenden Gaslampe allmählich.

Es findet dann schon nach wenigen Augenblicken in der erwärmten Flüssigkeit eine Gasentwickelung statt, welche in dem Masse zunimmt, als sich die Wärme steigert und bei 50° Celsius ihren Höhepunkt erreicht und sehr stürmisch wird.

Reicht man dann, wie in der Figur 82 gezeigt ist, nachdem die Gasentwickelung kurze Zeit gedauert hat, mit dem glimmenden Holzstäbchen C in das Innere des Reagenscylinders B, so entzündet sich das glimmende Holzstäbchen C in dem entwickelten Gas und brennt lebhaft mit hellstrahlendem Licht.

Das von dem erwärmten Wasserstoffsuperoxyd entwickelte Gas ist Sauerstoff [1]).

Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, befindet sich in dem Reagenscylinder B weniger Flüssigkeit als ursprünglich, und zwar Wasser (H_2O), welches eine kleine Menge von Säure enthält, die aus dem verwendeten Wasserstoffsuperoxyd zur besseren Haltbarkeit nicht vollkommen entfernt war [2]).

Erkl. 476. Will man den aus Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Sauerstoff auffangen, so benutzt man folgenden durch die Figur 83 dargestellten Apparat:

Der Reagenscylinder A, worin sich die Wasserstoffsuperoxydlösung befindet, ist mittels eines durchbohrten Korks und der an einem Stativ befestigten Gasleitungsröhre E mit dem in der pneumatischen Wanne B aufgestellten und mit Wasser gefüllten Cylinder C verbunden.

---

[1]) Siehe Experiment 19.
[2]) „ Erkl. 468.

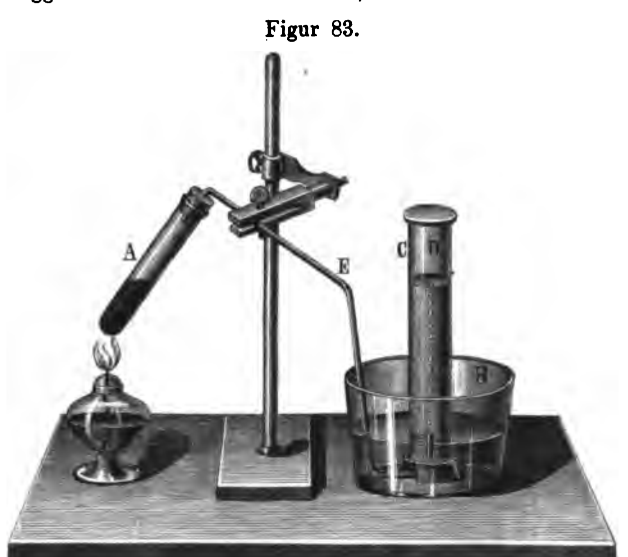
Die Erwärmung des Wasserstoffsuperoxyds in dem Cylinder A mit einer untergestellten Spirituslampe, siehe Figur 83, muss aber ganz allmählich und sehr vorsichtig erfolgen, da bei einer raschen und starken Erwärmung die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bezw. die Sauerstoffentbindung derart stürmisch und häufig explosionsartig eintritt, dass der Reagenscylinder zertrümmert oder von dem Kork des Gasleitungsrohres E weggeschleudert wird.

Es hat sich infolge des Erwärmens das Wasserstoffsuperoxyd, wie in nachstehender Gleichung ausgedrückt ist, in Wasser (H_2O) und Sauerstoff zersetzt und beträgt das gebildete Wasser um so viel weniger, als der entwichene Sauerstoff ausmacht:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$ [1]

[1]) Siehe Erkl. 476.

Figur 83.



Frage 112. Mittels welchen Apparats kann man die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch feinzerteiltes Metall unter Gewinnung des entbundenen Sauerstoffs experimentell darthun und worin besteht das dabei zu beobachtende Verfahren?

Antwort. Um die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch feinzerteiltes Metall [1]) unter Gewinnung des dabei entbundenen Sauerstoffs experimentell darzuthun, kann man sich unter anderen folgenden Apparats bedienen:

An einem Stativ befestigt befindet sich der mit Wasser gefüllte Gasauffangcylinder C, siehe Figur 84, welcher mit dem unteren offenen Ende in das Wasser der pneumatischen Wanne B eintaucht. Die zweihalsige sog. Woulfsche Flasche A steht mit dem einen Tubulus mittels durchbohrtem Kork und der Gasleitungsröhre R mit dem Auffangcylinder C in Verbindung.

Das bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch feinzerteiltes Metall zu beobachtende Verfahren besteht in folgendem:

[1]) Siehe Erkl. 477.

Erkl. 477. Die Wirkung starrer Körper, wie feinzerteiltes Platin, Glas-, Bimsstein- und Kohlenpulver etc., andere chemische Körper, mit denen sie in Berührung gebracht werden, zu zersetzen, oder gasförmige Körper miteinander zu verbinden, ohne dass die hinzugesetzten starren Körper selbst irgend welche wahrnehmbaren Veränderungen erleiden (siehe Erkl. 392) nennt man **katalytische Wirkung** oder **Kontaktwirkung** (siehe Erkl. 478).

Diese höchst merkwürdige Erscheinung hat eine allgemein anerkannte Erklärung bis heute noch nicht gefunden. Man hat zwar von einer Seite eine mechanische Wirkung vorausgesetzt. Andererseits stützt sich aber eine chemische Erklärung darauf, dass feinzerteilte Metalle etc., wie z. B. Platinmoor oder Platinschwamm, die Eigenschaft haben, durch Oberflächenanziehung Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu verdichten und in Ozon zu verwandeln, und dass das von dem Platinmoor gebildete Ozon, welches bekanntermassen Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, den Zerfall veranlasse (siehe Erkl. 393).

Erkl. 478. Das Wort „katalytisch" kommt von dem griech. „*κατάλυσις*" (katalÿsis) = Auflösung, Zerstörung und das Wort „Kontakt" von dem latein. „contactus" = Berührung.

Experiment 57. Die Woulfsche Flasche A, siehe Figur 84, wird zum Teil mit Wasserstoffsuperoxydlösung angefüllt und derselben von Zeit zu Zeit feinzerteiltes Platin, sog. Platinmoor oder Platinschwamm, in kleinen Partien durch den mit dem Kork S verschlossenen Tubulus hinzugefügt.

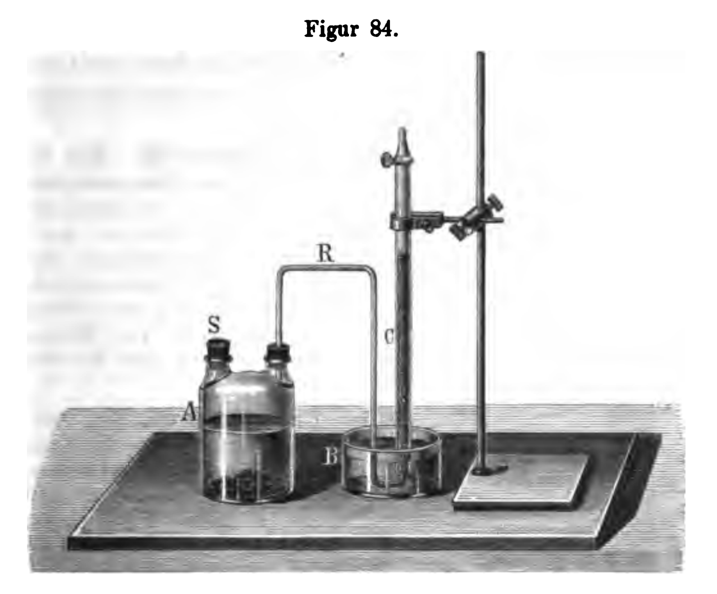
Es entsteht dann in kurzer Zeit eine anfänglich schwache, aber bald stärker werdende Gasentwickelung, indem sich das Wasserstoffsuperoxyd infolge Einwirkung des Platins in Wasser und Sauerstoff nach folgender chemischer Gleichung zersetzt:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

Das in der Woulfschen Flasche A sich sammelnde Sauerstoffgas strömt infolge des durch die Gasentwickelung entstehenden Drucks durch die Röhre R nach dem Auffangcylinder C, worin es in Form von Gasblasen in die Höhe steigt und gewonnen wird, während sowohl der andere aus dem zersetzten Wasserstoffsuperoxyd entstandene Körper, das Wasser, als auch das angewandte aber vollkommen unverändert gebliebene Platin in der Woulfschen Flasche A zurückbleiben [1]).

[1]) Siehe Erkl. 479.

Figur 84.



Erkl. 479. Setzt man in die pneumatische Wanne B, siehe Figur 84, an Stelle des Auffangcylinders C einen weiteren Cylinder, siehe Figur 85, und füllt denselben mit Gas, welches bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds sich entwickelt (siehe Experiment 57), so kann man, wie in Figur 85 gezeigt ist, durch einen

in den Cylinder gereichten glimmenden Holzstab den Nachweis führen, dass das entwickelte Gas Sauerstoff ist (siehe Experiment 56 und Erkl. 207).

Figur 85.



Frage 113. Mittels welcher Experimente kann man die chemische Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Jodkaliumstärkekleister und auf Chromsäurelösung experimentell zeigen?

Erkl. 480. Die Abscheidung von Jod, welches den Stärkekleister blau färbt (siehe Erkl. 285), findet in folgender Weise statt:

$2KJ$	$+$	$2H_2SO_4$	$=$	$2KHSO_4$	$+$	$2HJ$
Jodkalium		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium		Jodwasserstoffsäure

$2HJ$	$+$	H_2O_2	$=$	$2H_2O$	$+$	J_2
Jodwasserstoffsäure		Wasserstoffsuperoxyd		Wasser		Jod

Erkl. 481. Jodkaliumstärkekleister wird vielfach als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd benutzt (siehe Erkl. 281).

Antwort. Die chemische Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Jodkaliumstärkekleister bezw. auf Chromsäurelösung kann man mittels folgender Experimente zeigen:

Experiment 58. Man fülle ein Glasgefäss, einen sog. Reagenscylinder, mit destilliertem Wasser, welchem circa 20 Tropfen Jodkaliumstärkekleister und 2—3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt sind. Fügt man dann dieser Mischung eine ganz geringe Menge, z. B. 1 Tropfen, einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort blau [1]).

Experiment 59. Man löse in destilliertem Wasser, mit welchem ein Reagenscylinder gefüllt ist, ein Körnchen Chromsäureanhydrid [2]) und füge der erhaltenen gelblichen Lösung einige Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Die vorher gelblich gewesene Lösung färbt sich alsdann sofort tiefblau.

Giesst man hierauf zu der blauen Flüssigkeit etwas Aether und schüttelt das Ganze gehörig durch, so löst der Aether den blauen Farbstoff auf und sammelt sich an der Ober-

[1]) Siehe die Erkl. 255, 285, 480 und 481.
[2]) „ Erkl. 482.

Erkl. 482. Statt reinem Chromsäureanhydryd kann man auch doppelchromsaures Kalium verwenden. Man muss aber dann durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure die Bildung des Chromsäureanhydrids in der Flüssigkeit bewirken, welches nach folgender Gleichung stattfindet:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + H_2O + 2CrO_3$$

Doppelchromsaures Kalium + Schwefelsäure = Saures schwefelsaures Kalium + Wasser + Chromsäureanhydrid

Erkl. 483. Die Eigenschaft des Chromsäureanhydrids, wasserstoffsuperoxydhaltige Lösungen intensiv blau zu färben, ermöglicht es, in Lösungen ganz geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Es ist daher das Chromsäureanhydrid ein vorzügliches Reagens zur Auffindung desselben.

Erkl. 484. Das eigentliche Wesen des blauen Farbstoffs bezw. seine Zusammensetzung ist bis jetzt noch nicht erforscht. Man betrachtet den blauen Farbstoff als eine besonders sauerstoffreiche Verbindung des Sauerstoffs mit Chrom.

Erkl. 485. Da Wasserstoffsuperoxyd auch die Eigenschaft hat, die rote Lösung des übermangansauren Kaliums bei Gegenwart einer Säure zu entfärben (siehe Experiment 12 und Erkl. 135), so verwendet man das übermangansaure Kalium ($KMnO_4$) zur Bestimmung des Gehalts einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

fläche der Flüssigkeit, während die untere wässerige Schicht der Flüssigkeit farblos wird [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 483—485.

δ). Ueber die Verwertung des Wasserstoffsuperoxyds im allgemeinen.

Frage 114. Was kann man über die Verwertung des Wasserstoffsuperoxyds im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung des Wasserstoffsuperoxyds kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

1). Das Wasserstoffsuperoxyd findet wegen der Kostspieligkeit seiner Darstellung und der ziemlich beschränkten Haltbarkeit im Verhältnis seiner vielseitig benützbaren Eigenschaften eine noch wenig ausgedehnte Verwertung.

2). In neuerer Zeit, wo die Darstellung und der Versand einer 3prozentigen haltbaren Lösung des Wasserstoffsuperoxyds in grösserem Massstab betrieben wird [1]), verwertet man dasselbe zum Bleichen von Haaren, Straussfedern, Elfenbein, Knochen, Seide, Darmsaiten und feineren Strohwaren etc., ferner zum Aufhellen alter Oelgemälde [2]).

[1]) Siehe Erkl. 127.
[2]) „ die Erkl. 486—488.

Erkl. 486. Die zuweilen als „modern und hübsch“ angesehenen aschgrauen Haare werden mittels Bleichens dunkler Haare durch Wasserstoffsuperoxyd erzielt. Es lassen sich sogar vollkommen schwarze Haare durch Wasserstoffsuperoxyd bis zu lichtem Goldblond bleichen. Es werden dann zu diesen Zwecken die Haare etc. durch eine konzentrierte Lösung von kohlensaurem Ammonium gehörig von Fett etc. gereinigt und nachdem dieselben mit reinem Wasser genügend ausgewaschen sind, in flachen Glasgefässen in eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eingelegt und dem Licht ausgesetzt.

Erkl. 487. Weissbehaarte Tiere, besonders weisse Pudel und Spitzhunde, deren Haare leicht gelb werden, erlangen durch die Wasserstoffsuperoxydbleiche ein hübsches sauberes Ansehen. Man reinigt die Tiere zuerst mit Seife und warmem Wasser und bestreicht, nachdem dieselben wieder etwas trocken geworden sind,

mittels eines Schwamms die Haare mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung. Man achte aber darauf, dass den Tieren nichts in die Augen gebracht wird und dass die Wasserstoffsuperoxydlösung nicht die Haut, sondern nur die Haare bezw. die Haarspitzen befeuchtet.

Erkl. 488. Oelgemälde, welche durch den Uebergang der Bleibestandteile der Farben in schwarzes Schwefelblei (PbS) dunkler geworden sind, werden durch Bestreichen mit verdünnter reiner Wasserstoffsuperoxydlösung hell und aufgefrischt, indem sich das Schwefelblei (PbS) in weisses schwefelsaures Bleioxyd ($PbSO_4$) nach folgender Gleichung verwandelt:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

Erkl. 489. Der Sauerstoff hat die Eigenschaft, in dem Moment, in welchem er ausgeschieden oder entbunden wird, sich besonders aktiv zu verhalten und energisch das Bestreben zu zeigen, sich mit andern Elementen zu verbinden. Er geht daher in diesem Zustand mit andern Elementen viel leichter Verbindungen ein. Man bezeichnet daher diesen Zeitpunkt der grössten Affinität des Sauerstoffs mit dem latein. „status nascendi", d. h. den Augenblick des Entbundenwerdens, den Entstehungsmoment oder Entstehungszustand (s. Erkl. 490).

Erkl. 490. Die grössere Affinitätsäusserung des Sauerstoffs im „status nascendi" erklärt man sich durch die Voraussetzung, dass die Sauerstoffatome nach ihrem Freiwerden, wenn ihnen andere Elemente zur Verbindung nicht geboten werden, sich selbst unter sich zu Molekulen verbinden. Es geht daher aus diesem Grund länger ausgeschiedener und bereits zu Molekulen zusammengetretener Sauerstoff weniger leicht Verbindungen ein, indem die Trennung des Molekuls in Atome eine Kraft bedarf, welches bei Sauerstoff, dessen Atome noch frei sind, d. i. im „status nascens", nicht der Fall ist.

3). Auch zum Bleichen der Leinwand sucht man es an Stelle der Rasen- und Chlorbleiche anzuwenden, indem neuere Untersuchungen mit grosser Wahrscheinlichkeit dargethan haben, dass bei der natürlichen Rasenbleiche das Wasserstoffsuperoxyd hervorragend Anteil nimmt und die Eigenschaft hat, dass der dabei entbundene aktive Sauerstoff [1]) die Gespinnstfasern nicht angreift oder zerstört, wie dies bei dem Chlor häufig der Fall ist, was dem Wasserstoffsuperoxyd einen Vorzug gibt.

4). Als Desinfektionsmittel wird das Wasserstoffsuperoxyd in der Medizin zur Reinigung von faulenden Wunden und sogar in gewissen Fällen mit besonders günstigem Erfolg angewendet, indem es gleichzeitig ein gelindes Aetzmittel ist und nach der Wirkung bezw. Zersetzung keine nachteiligen Körper, sondern reines indifferentes Wasser hinterlässt.

5). Zur Luftreinigung in Krankenzimmern und solchen Lokalen, welche durch faulige organische Körper einen moderigen Geruch besitzen, verwendet man Wasserstoffsuperoxyd mit vorzüglichem Erfolg, indem man dasselbe mittels sog. Zerstäubern aus Glas der Luft in den Räumen mitteilt, wodurch nicht nur allein niedere Organismen und Ansteckungsstoffe zerstört werden, sondern auch der Luft Sauerstoff zugeführt wird.

[1]) Siehe die Erkl. 489 und 490.

ε). Ueber die Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds im allgemeinen.

Frage 115. Was kann man über die Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds aussagen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds kann man folgendes aussagen:

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde 1818 von *Louis Jaques Thenard*, Professor der Chemie zu Paris, geb. 1774 zu Nogent-sur-Seine und † 1824 zu Paris, entdeckt, indem er Säure auf Bariumsuperoxyd einwirken liess [1]).

Erkl. 491. *Thenard* wurde infolge seiner Verdienste um die Wissenschaft etc. 1824 mit dem Baronstitel beliehen und 1833 zum Pair von Frankreich erhoben.

[1]) Siehe Experiment 55 und Erkl. 491.

2). Ueber die Oxydation bezw. Verbrennung im allgemeinen.

Frage 116. Was versteht man unter Oxydation im allgemeinen und welche hauptsächlichen Unterschiede werden darin gemacht?

Erkl. 492. Die Eigenschaft, sich mit anderen Elementen unter Wärmeentwickelung und Feuerschein zu verbinden, kommt ausser dem Sauerstoff auch noch andern Elementen zu. So verbindet sich z. B. bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor mit Wismut, Arsen, Antimon etc. unter Feuerschein. Ebenso entzündet sich ein Stück sog. Blattgold, d. i. ein zu einer dünnen Haut ausgewalztes Stück einer Legierung von Kupfer und Zink, in einem mit Chlorgas gefüllten Glasgefäss und verbrennt unter deutlichem Feuerschein. Es hat daher der Begriff der Verbrennung eine weitere und allgemeinere Bedeutung, welche wie folgt ausgedrückt wird:

„Unter einer Verbrennung versteht man „im allgemeinen jede chemische Vereinigung „zweier Stoffe, welche unter Licht- und Wärme- „entwickelung stattfindet."

Antwort. Unter Oxydation[1]) versteht man im allgemeinen denjenigen chemischen Prozess, welcher bei der Verbindung des Sauerstoffs mit andern chemischen Elementen stattfindet.

Erfolgt eine Oxydation unter grosser Wärmeentwickelung, welche sich bis zur Lichtentwickelung steigert, so nennt man sie Verbrennung[2]); vollzieht sich dieselbe hingegen allmählich und ohne bedeutende und sichtbare Wärmeerzeugung, so bezeichnet man sie als langsame Oxydation.

[1]) Siehe die Erkl. 287 und 351.
[2]) „ Erkl. 492.

Frage 117. Was kann man im allgemeinen über die Oxydation als Akt der Verbrennung aussagen?

Antwort. Ueber die Oxydation als Akt der Verbrennung kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Der Akt chemischer Verbindung des Sauerstoffs mit andern Köpern, d. h. die Oxydation eines Körpers, vollzieht sich nur in seltenen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur als „Verbrennung".

Es müssen in der Regel die zu oxydierenden Körper, wenn sie zur Verbrennung gebracht werden sollen, vorerst auf eine gewisse Temperatur, die sog. „Entzündungstemperatur" erhitzt werden[1]) u. [2]).

Die sog. Entzündungstemperatur ist aber für die verschiedenen Körper verschieden hoch und liegt z. B. für Phosphor bei 60° Celsius und bei Schwefel oberhalb 400° Celsius.

Die Temperatur, welche ein Körper bei seiner Verbrennung entwickelt, nennt man „Verbrennungstemperatur"; ist

[1]) Siehe die Experimente 19—21 u. Erkl. 224.
[2]) „ Erkl. 496.

dieselbe höher als seine Entzündungstemperatur, so brennt der an einer Stelle entzündete Körper weiter, indem die zunächstliegenden und noch nicht oxydierten Körperteilchen sich dadurch ebenfalls auf die Entzündungstemperatur weiter erhitzen.

Die Höhe der Verbrennungstemperatur, bezw. die Intensität [1]) einer Verbrennung hängt wesentlich von der Schnelligkeit, mit welcher die Verbrennung verläuft, und von dem Raum ab, auf welchen dieselbe verteilt ist. Es beruht dieses auf der Thatsache, dass ein und derselbe Körper, unter den gleichen Umständen verbrannt, stets ein und dieselbe Wärmemenge erzeugt, und dass die Mengen entwickelter Wärme und verbrannter Körper stets in gleichem Masse zu- und abnehmen.

Eine Verbrennung in reinem Sauerstoff muss aber schneller verlaufen und infolgedessen eine bedeutend grössere Hitzemenge entwickeln, als eine Verbrennung in atmosphärischer Luft, indem in einem gleichen Zeitraum in reinem Sauerstoff viel mehr Molekule desselben mit dem sog. Brennstoff in Berührung treten können als in atmosphärischer Luft, welche auf 4 Molekule nur 1 Molekul Sauerstoff und 3 Molekule nicht brennbaren Stickstoff enthält.

Eine auf kurze Zeit und kleinen Raum beschränkte rasche Verbrennung steigert den Grad der erzielten Hitze noch mehr, indem der durch Strahlung und Ableitung stattfindende Wärmeverlust verringert wird.

Die Verbrennung verläuft aber in der kürzesten Zeit, mithin unter der grössten Wärmeentwickelung, wenn ausser dem Sauerstoff auch noch der sog. Brennstoff gasförmig ist, wie dieses bei dem Knallgas [2]) und Leuchtgas [3]) etc. der Fall ist. Es findet dann gleichzeitig die innigste und rascheste Berührung des Brennstoffs mit dem Sauerstoff statt [4]).

[1]) Siehe Erkl. 208.
[2]) „ die Experimente 47 und 53 und die Erkl. 371 und 409.
[3]) „ Experiment 25 und Erkl. 233.
[4]) „ Erkl. 493.

Erkl. 493. Verwendet man zu einer Verbrennung bezw. Beheizung das Heizmaterial derart verkleinert, dass der hinzugeleiteten atmosphärischen Luft, bezw. dem darin enthaltenen Sauerstoff möglichst viel Berührungspunkte geboten werden, so vollzieht sich die Verbrennung rascher und der Wärmeeffekt steigert sich infolgedessen ganz bedeutend (siehe Erkl. 494).

Die Zerkleinerung des Heizmaterials darf aber nur soweit getrieben werden, dass dasselbe aufgeschichtet die zugeführte atmosphärische Luft leicht hindurchströmen lässt und eine rasche Fortpflanzung der Verbrennung durch das ganze Heizmaterial, bezw. schnelle Entzündung des Ganzen gestattet.

Erkl. 494. Das Wort „Effekt“ kommt von dem latein. „efféctus“ = die Wirkung. Wärmeeffekt bedeutet daher Wärmewirkung.

Frage 118. Welche wichtigen Vorgänge in der Natur bezeichnet man allgemein als Akte langsamer Oxydationen?

Antwort. Als Akte langsamer Oxydationen, d. h. Oxydationen, bei denen die Temperatursteigerung eine geringe und oft kaum bemerkbare ist und welche in der Natur in ausserordentlich ausgedehntem Masse stattfinden, bezeichnet man allgemein unter anderem die Atmung, die Fäulnis oder Verwesung und das Rosten oder Oxydieren der Metalle etc.

Ganz ähnlich, wie nun die Gegenwart von Sauerstoff eine unerlässliche Bedingung für das Zustandekommen einer Verbrennung ist, so bedürfen Menschen und Tiere und Pflanzen zur Atmung Sauerstoff.

Die Lunge atmet sauerstoffreiche atmosphärische Luft ein und bringt dieselbe mit dem Blut in innige Berührung. Der Sauerstoff geht infolgedessen mit den dem Blut durch die Nahrung zugeführten neuen Bestandteilen Verbindungen ein, d. h. er oxydiert die neuen Nährstoffe, wobei diejenige Wärme entwickelt wird, welche man als „Körperwärme" bezeichnet. Es wird hauptsächlich der Kohlenstoffgehalt des Blutes durch die Atmung abgeführt, indem der Sauerstoff mit demselben sich zu Kohlensäureanhydrid ($2O + C = CO_2$) verbindet. Die ausgeatmete Luft enthält daher eine reichliche Menge von Kohlensäureanhydrid (CO_2).

Auch die Pflanzen nehmen durch Atmung aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff auf, welcher für ihr Leben, bezw. zur Bildung neuer zum Aufbau ihrer Organe erforderlichen Bestandteile nötig ist. Man verwechsele aber nicht mit der Pflanzenatmung die gleichzeitige Aufnahme von Kohlensäureanhydrid, indem letzteres von den Pflanzen als Nährstoff verwendet und unter Ausscheidung von Sauerstoff zersetzt wird.

Vollzieht sich der Akt langsamer Oxydation an leblosen organischen Körpern, wie z. B. an Holz, Stroh, Leinwand, Fleischteilen etc., so nennt man diesen Akt Verwesung oder Fäulnis. Diese chemische Veränderung oder Oxydation von Körpern bedingt aber in der Regel ausser Sauerstoff noch Feuchtigkeit und eine angemessene Temperatur, indem z. B. Eiskälte oder vollkommene

Erkl. 495. Man spricht dann von einer „Selbstentzündung", wenn ein Körper ohne Wärmezufuhr von aussen sich entzündet. Die Selbstentzündung kann nun die Folge eines chemischen oder eines physikalischen Vorgangs, wie z. B. Reibung, Druck etc., sein.

Der chemische Vorgang besteht nun in der Regel (siehe Erkl. 492) in einer Oxydation. Die infolge einer solchen entwickelte Wärme steigert sich ganz besonders, wenn ein Körper sehr porös ist und dadurch viele Angriffspunkte für den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bietet. Bilden dann noch leicht oxydierbare Körper schlechte Wärmeleiter und Schutz vor der Ausstrahlung entwickelter Wärme, so vermehrt sich die Wärme sehr leicht bis zur Entzündungstemperatur und die Selbstentzündung tritt ein.

Zu denjenigen Körpern, welche sehr leicht einer Selbstentzündung unterliegen, wenn sie in grossen Massen aufgeschichtet lagern und der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind, gehören unter andern Kohlen, welche reichlich feinzerteilten Schwefelkies enthalten, ferner unvollkommen trockenes Heu und Stroh, Gespinnstfasern aller Art, Torf etc. etc.

Besonders leicht zur Selbstentzündung neigen feuchter Grummet und geölte Gewebe, z. B. alte ölige Tuchlappen, indem besonders Oel eine starke Neigung zeigt, sich zu oxydieren, was man gewöhnlich auch das „Ranzigwerden" bezeichnet. Es bilden auch, wie bekannt ist, die Selbstentzündungen häufig die Ursache von Feuersbrünsten auf Schiffen und in grossen Lagerräumen.

Trockenheit die Fäulnis und Verwesung verhindern.

Findet aber eine langsame Oxydation auch unter gesteigert günstigen Bedingungen statt, wozu unter anderem geringe Feuchtigkeit und möglichst poröses und viel Fläche bietendes Verwesungsmaterial und Schutz vor Ableitung und Ausstrahlung der entwickelten geringen Wärme gerechnet werden, so kann sich die dabei erzeugte Wärme mit der Zeit in solchem Masse ansammeln, dass die Temperatur sehr hoch steigt und eine Entzündung der verwesenden oder oxydierenden Körper eintritt. Man nennt dann diese Erscheinung eine „Selbstentzündung“ [1]).

Auch das sog. Rosten oder Oxydieren der Metalle etc., welches bei Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit oder bei Berührung mit sauerstoffhaltiger Feuchtigkeit zu stande kommt und täglich beobachtet werden kann, ist eine Wirkung langsamer Oxydation.

Erkl. 496. Eine Anzahl von Körpern und Gemischen solcher haben die Eigenschaft, an die Luft gebracht, sich unter Feuerschein zu entzünden. Man bezeichnet dieselben gewöhnich mit dem Namen „Pyrophore“, = ein sich an der Luft von selbst entzündender Stoff (von dem griech. πυρός [pyrós] = Feuer und φορέω [phoréo] = ich trage [Feuerträger]).

Zu denselben gehören unter andern die bei nicht zu hoher Temperatur durch Wasserstoff aus ihren Oxyden reduzierten Metallpulver des Nickels, Kobalts, Eisens etc. Ferner kohlige Rückstände, welche durch Glühen von Weinstein oder eines Gemisches von Mehl und schwefelsaurem Kalium in geschlossenen Gefässen erhalten werden. Ebenso ein Gemisch von feinen Eisenfeilspänen und Schwefelpulver in schwach feuchtem Zustand etc. etc.

[1]) Siehe die Erkl. 495 und 496.

3). Ueber die Oxyde im allgemeinen.

Frage 119. Wie nennt man die durch Oxydation gebildeten neuen chemischen Körper im allgemeinen und welche Unterschiede macht man unter denselben?

Antwort. Die durch Oxydation gebildeten neuen chemischen Körper, d. h. die Produkte der Verbindung des Sauerstoffs mit den einzelnen Elementen nennt man im allgemeinen „Oxyde“ [1]), während man diejenigen Körper, welche bei Oxydationen den erforderlichen Sauerstoff abgeben, als „Oxydationsmittel“ bezeichnet.

Unter den Oxyden macht man nach ihrem chemischen Verhalten folgende Unterschiede:

1). Saure Oxyde oder Säureanhydride [2]),
2). Basische Oxyde [3]) und
3). Indifferente Oxyde [4]).

Erkl. 497. Das Wort „Oxyd“ kommt von dem griech. „ὀξύς“ (oxys) = sauer (siehe Erklärung 82) und bezeichnet eine Sauerstoffverbindung.

Erkl. 498. Das Wort „Anhydrid“ kommt von der griech. Vorsilbe „ἀν“ (un, ohne) und „ὕδωρ“ (hýdōr, das Wasser) = ohne Wasser. Es bezeichnen also Säureanhydride = wasserfreie Säuren.

Erkl. 499. Das Wort „basisch“ kommt von dem griech. „βάσις“ (basis) = die Grundlage (siehe Erkl. 501).

[1]) Siehe Erkl. 497.
[2]) „ „ 498.
[3]) „ „ 499.
[4]) „ „ 445.

Frage 120. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften, durch welche sich die Oxyde von einander unterscheiden?

Erkl. 500. Das Wort „Hydroxyd“ ist aus den griech. Wörtern „ὕδωρ“ und „ὀξύς“ (siehe die Erkl. 82, 296, 497 und 498) gebildet und bezeichnet eine Verbindung von Oxyd mit Wasser.

Erkl. 501. Die Bezeichnung „Basen“ (siehe Erkl. 499) wurde in früherer Zeit gewählt, weil dieselben mit Säuren Salze bilden und gewissermassen als Basis der Salzbereitung betrachtet wurden.

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften, durch welche sich die Oxyde von einander unterscheiden, sind folgende:

1). Saure Oxyde oder Säureanhydride[1]. Sie röten blaues Lackmuspapier, schmecken sauer und bilden mit Wasser zusammengebracht Verbindungen, welche man zum Unterschied von andern Säuren Sauerstoffsäuren nennt. So bildet z. B. die Verbindung von 1 Atom Schwefel mit 3 Atomen Sauerstoff, das die Säure bildende Anhydrid (SO_3), nach folgender Gleichung die Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Schwefelsäureanhydrid}}{SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Es sind jedoch, wie später gezeigt wird, von einer Anzahl Anhydriden die Wasserverbindungen oder sogen. Hydrate noch nicht bekannt. Man kennt z. B. nur ein Kohlensäureanhydrid (CO_2), welches häufig schlechtweg auch Kohlensäure genannt wird, während das Hydrat, die Kohlensäure ($CO_2 + H_2O$), von der Formel H_2CO_3 bis jetzt noch nicht in freiem Zustand dargestellt werden konnte.

Zu den sauren Oxyden oder Säureanhydriden gehören durchweg die Oxyde der Metalloide und die höheren oder sauerstoffreichsten einiger Metalle.

2). Basische Oxyde. Diese sind durchgehends Oxyde der Metalle und gehen mit Wasser Verbindungen ein, welche man Hydroxyde[2] oder Basen[3] nennt und welche sich durch einen laugenartigen sog. alkalischen Geschmack auszeichnen. So verbinden sich:

$$\underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd (Aetznatrium)}}{2\,NaOH}$$

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{Calciumhydroxyd (Aetzkalk)}}{Ca(OH)_2}$$

Die Hydroxyde der basischen Oxyde färben durch Säure gerötetes Lackmuspapier wieder blau, welche Erscheinung

---

[1] Siehe die Erkl. 497 und 498.
[2] „ Erkl. 500.
[3] „ die Erkl. 499 und 501.

auch allgemein als basische Reaktion bezeichnet wird.

3). Indifferente[1]) Oxyde. Sie stehen in ihrem Verhalten zwischen sauren und basischen Oxyden, lassen also weder saure noch basische Eigenschaften erkennen und üben auf Lackmuspapier eine Farbenänderung oder Reaktion nicht aus. Eines der wichtigsten indifferenten Oxyde ist z. B. das Oxyd des Wasserstoffs, das Wasser (H_2O), dessen Eigenschaften bereits näher erläutert sind.

[1]) Siehe Erkl. 445.

4). Ueber die Reduktion im allgemeinen.

Frage 121. Was versteht man in der Chemie unter Reduktion im allgemeinen?

Antwort. Unter Reduktion[1]) versteht man in der Chemie im allgemeinen eine Verminderung der Bestandteile einer chemischen Verbindung. Dieselbe kann sich bis zur völligen Isolierung eines bestimmten Elements durch Entziehung aller übrigen Bestandteile oder auch nur auf die Entfernung einzelner Bestandteile erstrecken.

In bezug auf die Verbindungen des Sauerstoffs, die Oxyde, bildet die Reduktion einen der Oxydation[2]) entgegengesetzten Prozess, d. i. eine Entziehung von Sauerstoff.

Im allgemeinen unterscheidet man bei einer Reduktion ausser den zu reduzierenden Körpern noch sog. „Reduktionsmittel“, d. h. solche Körper, welche die Ausscheidung bezw. Lostrennung von einzelnen Bestandteilen bewirken.

Ausser den chemischen gibt es aber auch physikalische bezw. optische Reduktionsmittel. So bewerkstelligt z. B. unter anderem die Einwirkung des Sonnenlichts in der Photographie die Reduktion bezw. Zersetzung der mit organischen Substanzen in Berührung befindlichen Gold- und Silberlösungen.

Die chemischen Reduktionsmittel wirken im allgemeinen in der Weise, dass sie mit den auszuscheidenden Bestand-

[1]) Siehe Erkl. 350.
[2]) „ Abschnitt 2).

teilen der Körper Verbindungen eingehen und dadurch die Trennung bewirken. Es erfolgt daher die Reduktion einer Sauerstoffverbindung, d. i. eines Oxyds, durch Verbindung eines Reduktionsmittels mit dem Bestandteil Sauerstoff [1]).

Zu den besonders geeigneten Reduktionsmitteln gehören unter andern Wasserstoff [2]), Kohlenstoff etc. Werden daher Oxyde, wie z. B. Kupferoxyd (CuO) oder Bleioxyd (PbO), mit Wasserstoff oder Kohlenstoff in erhitztem Zustand in Berührung gebracht, so entziehen diese Reduktionsmittel den Oxyden den Sauerstoff, indem sie sich mit denselben, wie folgende chemische Gleichungen darstellen, zu Wasser bezw. Kohlenoxyd unter Ausscheidung der Elemente Kupfer und Blei verbinden:

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu$$
Kupferoxyd Wasserstoff Wasser Kupfer

$$PbO + H_2 = H_2O + Pb$$
Bleioxyd Blei

$$SnO_2 + 4H = 2H_2O + Sn$$
Zinnoxyd oder Zinnsäureanhydrid Zinn

$$CuO + C = CO + Cu$$
Kupferoxyd Kohlenstoff Kohlenoxyd Kupfer

$$PbO + C = CO + Pb$$

$$SnO_2 + 2C = 2CO + Sn$$

Erkl. 502. Man nennt die Reduktion (redúctĭo, „Wiederzurückführung" in den früheren Zustand) auch „Desoxydation" (von dem französ. „dès" = von und dem griech. „ὀξύς" [siehe die Erkl. 82 und 497]: la désoxydation = die Befreiung von Sauerstoff). Die Reduktion oder Desoxydation ist aber nicht immer eine vollständige. In vielen Fällen wird der chemischen Verbindung nur ein Teil ihres Sauerstoffgehalts entzogen, infolgedessen niedrigere Oxydationsstufen gebildet werden, d. h. Verbindungen von geringerem Sauerstoffgehalt.

Ausführliches über die Oxydationsstufen der einzelnen Verbindungen wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

[1]) Siehe Erkl. 502.
[2]) „ Experiment 48.

C. Ueber den Stickstoff oder das Nitrogen.

Symbol = N. Atomgewicht = 14. (Drei- und fünfwertig [1]).)

1). Ueber das Vorkommen des Stickstoffs oder Nitrogens im allgemeinen.

Frage 122. Wie findet sich der Stickstoff oder das Nitrogen in der Natur vor?

Antwort. Der Stickstoff oder das Nitrogen [2]) findet sich in der Natur teils unverbunden und teils als Bestandteil vieler chemischer Verbindungen vor.

In reinem unvermischtem Zustand wurde

Erkl. 503. Der Stickstoff, wie auch noch andere Elemente, hat die Eigenschaft, gegenüber dem Wasserstoff drei- und gegenüber dem Sauerstoff fünfwertig zu erscheinen. In der Verbindung Ammoniak = NH_3 bindet 1 Atom Stickstoff 3 Atome Wasserstoff, während in der Verbindung Salpetersäureanhydrid = N_2O_5

[1]) Siehe Erkl. 503.
[2]) „ „ 504.

2 Stickstoffatome 5 zweiwertige Sauerstoffatome binden.

Der Valenzbegriff darf daher nicht in allen Fällen als ausschliesslich quantitativer Begriff aufgefasst werden, indem in vielen Fällen die Art der Elemente eine bestimmte Abweichung bedingen. Man kann daher eine Wasserstoff- und eine Sauerstoff-Valenz unterscheiden.

Zu den Elementen, welche dem Wasserstoff gegenüber drei- und dem Sauerstoff gegenüber fünfwertig sind, gehören von den wichtigeren Elementen: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

Den Valenzangaben in der Tabelle K ist zwar der Wasserstoff = 1 Valenz als Massstab zu Grunde gelegt. Dieselben bezeichnen jedoch nicht lediglich die atombindende Kraft der Elemente dem Wasserstoff gegenüber, sondern das Maximum ihrer atombindenden Kraft oder ihrer Affinitäten überhaupt, soweit dieselben bis jetzt beobachtet sind.

Erkl. 504. Die Bezeichnung „Nitrogén(ium)" für Stickstoff kommt von dem griech. „νίτρον" (nitron) = der Salpeter und „γεννάω" (gennáo) = ich erzeuge, ich bilde, und deutet an, dass der Stickstoff an der Bildung von Salpeter (latein. = Nitrum), von welchem er ein Bestandteil ist, teil nimmt. Andere Namen des Stickstoffs sind in dem nächstfolgenden Abschnitt angegeben.

der Stickstoff bis jetzt noch nirgends natürlich vorkommend gefunden.

In freiem Zustand, d. i. nicht chemisch verbunden, bildet er den Hauptbestandteil unserer Atmosphäre [1]), von welcher er 76,8 % des Gewichts oder 79,1 % des Raums ausmacht.

Mit andern Elementen chemisch verbunden findet man den Stickstoff in den Nitraten oder salpetersauren Salzen, in dem Ammoniak etc. überall verbreitet. Ebenso enthalten alle Organe und Bestandteile der Tiere und Pflanzen, mit Ausnahme der Fettbestandteile, mehr oder weniger Stickstoff, so dass er, bezw. seine Verbindungen, als die unentbehrlichsten Nahrungsmittel zur Unterhaltung ihres Lebens betrachtet werden müssen.

[1]) Siehe die Erkl. 84 und 85.

2). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Stickstoffs im allgemeinen.

Frage 123. Welche verschiedene Verfahren kann man zur Gewinnung des Stickstoffs anwenden?

Antwort. Zur Gewinnung des Stickstoffs kann man zwei wesentlich verschiedene Verfahren anwenden, und zwar:

1). Man entzieht atmosphärischer Luft, einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff [1]), den Sauerstoff durch Oxydation [2]) und erhält dann unvollkommen reinen Stickstoff [3]).

Hierzu eignen sich ganz besonders:

a). brennender Phosphor [4]),

b). glühendes Kupfer [5]).

2). Man macht den Stickstoff aus chemischen Verbindungen frei, indem man dieselben zersetzt und den ausgeschiedenen reinen Stickstoff in geeigneten Apparaten getrennt auffängt.

Zu den dazu geeigneten chemischen Körpern gehören vornehmlich das Ammoniak und die sog. Ammoniaksalze [6]).

[1]) Siehe Erkl. 85.
[2]) „ Abschnitt 2).
[3]) „ Experim. 60.
[4]) Siehe Experim. 60.
[5]) „ „ 61.
[6]) „ die Exp. 62 u. 63.

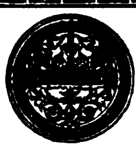
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

302. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 301. — Seite 145—160.
Mit 7 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik,** mathemat. **Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 301. — Seite 145—160. Mit 7 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
[Die ei]nzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle** Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Frage 124. In welcher Weise kann man Stickstoff aus atmosphärischer Luft durch Entziehung des Sauerstoffs mit Hilfe brennenden Phosphors gewinnen?

Antwort. Um aus atmosphärischer Luft Stickstoff mittels brennenden Phosphors zu gewinnen, kann man wie folgt verfahren:

Experiment 60. In der Glaswanne A, siehe Figur 86, welche $^1/_3$ voll mit Wasser gefüllt ist und worin 2 Glasstäbchen gelegt sind, lasse man eine Korkscheibe, auf welcher ein kleines Porzellanschälchen steht, schwimmen. Hierauf lege man ein etwa bohnengrosses Stück gut abgetrockneten Phosphors in das Porzellanschälchen und stürze die Glasglocke B, von der man den Stopfen entfernt hat, wie in der Figur 86 dargestellt ist, derart über das schwimmende Porzellanschälchen, dass dieselbe auf den beiden Glasstäben aufsitzt, so dass das Wasser nach dem Innern der Glocke eintreten kann.

Alsdann bringe man den Phosphor in dem Porzellanschälchen zur Entzündung, indem man denselben durch die Oeffnung der Glasglocke hindurch mit einem heissen Stück Draht berührt, und verschliesse sofort die Glasglocke luftdicht durch Einsetzen des Stopfens. Der Phosphor [1]) oxydiert sich dann auf Kosten des Sauerstoffs der abgesperrten atmosphärischen Luft, indem er sich unter Feuerschein mit demselben nach der Gleichung: $2P + 5O = P_2O_5$ zu Phosphorsäureanhydrid verbindet [2]).

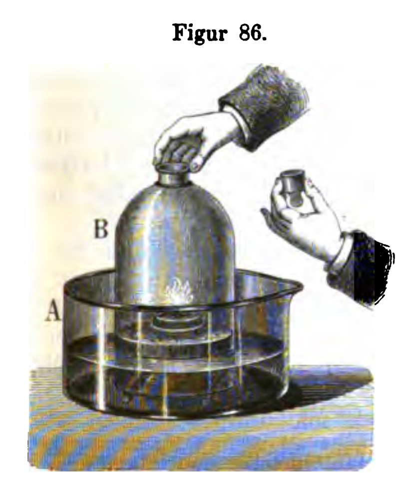
Das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 löst sich in dem vorhandenen Wasser auf und bildet mit demselben nach der Gleichung: $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ sog. Metaphosphorsäure [3]), während Stickstoff in der Glasglocke zurückbleibt [4]).

Durch die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Gemenge mit Stickstoff vermindert sich der Gasgehalt in der Glasglocke B um $^1/_5$ des Raums, wodurch Wasser aus der Wanne A in die Glocke B hineingedrückt wird. Man fülle daher in der Wanne A soviel Wasser nach, dass die Wasserspiegel in der Wanne A und der Glocke B gleich hoch stehen, indem sonst beim Oeffnen des Stopfens wieder atmosphärische Luft zu dem Stickstoff der Glasglocke B eindringt [5]).

Erkl. 505. Der durch Experiment 60 dargestellte Stickstoff ist aber nicht vollkommen rein, sondern enthält noch Kohlensäureanhydrid, indem durch die Verbrennung von Phosphor in abgeschlossener atmosphärischer Luft nur der Sauerstoff der letzteren entfernt wird.

Erkl. 506. Statt Phosphor kann man auch Alkohol verwenden. Es wird aber dann durch die Verbrennung des Alkohols der Kohlensäureanhydridgehalt des gewonnenen Stickstoffs vermehrt (siehe Erkl. 505).

Figur 86.



Erkl. 507. Eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, ferner Eisen- und Manganoxydulhydrat etc. absorbieren, wenn man sie in einer Flasche mit atmosphärischer Luft zusammenbringt und schüttelt, ziemlich rasch den Sauerstoff. Man muss aber hernach die Flasche mit der Oeffnung unter Wasser gekehrt öffnen, indem sonst an Stelle des absorbierten Sauerstoffs wieder atmosphärische Luft einströmt. Der auf diese Weise erhaltene Stickstoff ist ebenfalls unrein (siehe Erkl. 505).

---

[1]) Siehe die Erkl. 215 und 216.
[2]) „ Erkl. 217.
[3]) „ ebendaselbst.
[4]) „ Erkl. 505.
[5]) „ auch die Erkl. 506 und 507.

Frage 125. Welcher Einrichtung kann man sich zur Gewinnung des Stickstoffs aus atmosphärischer Luft mittels glühenden Kupfers bedienen, und wie wird reiner Stickstoff mit einem solchen Apparat dargestellt?

Antwort. Zur Gewinnung reinen Stickstoffs aus atmosphärischer Luft mittels glühenden Kupfers kann man sich folgender Einrichtung bedienen:

In einem sog. Lampenofen [1], siehe Figur 87, liegt die aus schwer schmelzbarem Glas hergestellte Röhre EF, welche zur Aufnahme des Kupfers dient. Dieselbe steht mit dem Ende bei F mit der pneumatischen Wanne W [2]) und dem Gasauffangcylinder N durch die Gasleitungsröhre R in Verbindung. An dem Ende E befinden sich die beiden U förmigen Röhren K und C befestigt, welche wiederum unter sich und mit dem Ausströmungsrohr L des mit atmosphärischer Luft gefüllten Gasometers A verbunden sind [3]). Von den beiden Röhren K und C ist die Röhre K mit Stückchen von geschmolzenem Kaliumhydroxyd (Aetzkalium) und die Röhre C mit Chlorcalcium gefüllt. Die erstere hat den Zweck, das in der atmosphärischen Luft enthaltene Kohlensäuregas, und die letztere die Feuchtigkeit, welche dieselbe mit sich führt, zu absorbieren.

Mit dem durch die Figur 87 veranschaulichten Apparat wird ganz reiner Stickstoff aus atmosphärischer Luft durch Entfernung von Sauerstoff, Kohlensäuregas und Wasserdampf mittels glühenden Kupfers, Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium wie folgt dargestellt:

Experiment 61. Man fülle die Glasröhre EF, siehe Figur 87, mit Kupferdrehspänen, welche vorher gereinigt sind [4]) und metallische Oberflächen zeigen und schliesse den Apparat vollkommen dicht durch Verbindung der einzelnen Teile mittels durchbohrter Korke bezw. Gummischlauchs, wie in der Figur 87 gezeigt ist, in der Weise, dass die aus dem Gasometer A entweichende Luft den ganzen Apparat passieren muss und erst aus der Gasleitungsröhre R heraus nach dem Auffangcylinder N gelangen kann. Hierauf erwärme man die Glasröhre EF mit den

Erkl. 508. In Ermangelung eines mit Gas heizbaren sog. Lampenofens kann man sich auch zum Erhitzen der mit Kupferdrehspänen gefüllten Glasröhre EF eines mantelförmigen und mit Holzkohlen gefüllten Blechgefässes bedienen. Man muss aber dann darauf achten, dass die Glasröhre gleichmässig mit brennenden Kohlen bedeckt ist, indem dieselbe sich sonst ungleichmässig erwärmt und zerspringt.

Erkl. 509. Die Kupferdrehspäne, welche in der Regel mit Fett u. dgl. verunreinigt und zum Teil etwas oxydiert sind, müssen zu dem Experiment 61, im Falle es sich um die Gewinnung von ganz reinem Stickstoff handelt, vorher vollkommen gereinigt werden. Dieses bewerkstelligt man am besten, wenn man die Kupferspäne in einer Glasröhre, wie eine solche in nebenstehendem Experiment 61 angewendet ist, unter Durchleitung von Wasserstoff glüht (siehe Experiment 48).

Erkl. 510. Bevor man die U förmige Röhre K mit der Gasometerröhre L verbindet, siehe Figur 87, lasse man etwas Luft ausströmen, damit etwaige Wassertropfen, welche sich in der Regel in dem Gasometerhahn (L) ansammeln, herausgeblasen und entfernt werden.

Erkl. 511. Die ersten Gasmengen, welche bei dem Experiment 61 der Gasleitungsröhre R entströmen, enthalten noch Sauerstoff, indem die in der Röhre R anfänglich vorhandene atmosphärische Luft mit dem glühenden Kupfer nicht in Berührung gekommen ist.

---

[1]) Siehe Erkl. 508.
[2]) „ „ 95.
[3]) „ „ 231.
[4]) „ „ 509.

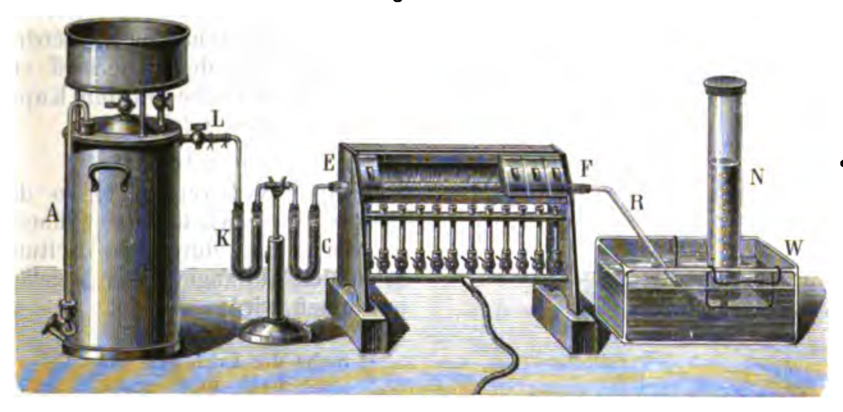
Kupferdrehspänen allmählich steigend zum Glühen.

Leitet man alsdann einen recht langsamen Luftstrom durch den Apparat bezw. über das glühende Kupfer, indem man den Hahn L des Gasometers A etwas öffnet [1]), und setzt man den Gasauffangcylinder N erst auf, nachdem das Experiment einige Augenblicke im Gang gewesen ist [2]), so füllt sich der Cylinder N bald mit Gas, welches ganz reiner Stickstoff ist [3]).

Erkl. 512. Soll der dargestellte Stickstoff vollkommen trocken erhalten werden, so wird derselbe in einer pneumatischen Wanne, welche mit Quecksilber gefüllt ist, aufgefangen.

[1]) Siehe Erkl. 510.
[2]) „ „ 511.
[3]) „ „ 512.

Figur 87.



Frage 126. Welches ist der chemische Vorgang bei der Darstellung reinen Stickstoffs aus atmosphärischer Luft mittels glühenden Kupfers in Experiment 61?

Antwort. Der chemische Vorgang bei der Darstellung reinen Stickstoffs aus atmosphärischer Luft mittels glühenden Kupfers in Experiment 61 ist folgender:

Die atmosphärische Luft, welche aus dem Gasometer A austritt, siehe Figur 87, und den Apparat durchströmt, indem sie die Röhren K, C, EF und R passiert, kommt auf diesem Weg zuerst mit dem Kaliumhydroxyd (KOH) der Röhre K und dann mit dem Chlorcalcium ($CaCl_2$) der Röhre C und schliesslich mit dem Kupfer (Cu) der Röhre EF in Berührung.

Das Kaliumhydroxyd (KOH) der Röhre K entzieht der atmosphärischen Luft ausser Feuchtigkeit [1]) zunächst das beigemengte Kohlensäureanhydrid (CO_2), in-

Erkl. 513. Da das Kaliumhydroxyd ein hygroskopischer Körper ist, so entzieht dasselbe der atmosphärischen Luft ausser Kohlensäuregas auch Wasserdampf (siehe Erkl. 514).

[1]) Siehe Erkl. 513.

dem es sich mit demselben zu kohlensaurem Kalium (K_2CO_3) unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, wie folgende chemische Gleichung darstellt, verbindet:

$$2\,KOH + CO_2 = H_2O + K_2CO_3$$

während das Chlorcalcium ($CaCl_2$) der Röhre C als hygroskopischer Körper [1]) den Rest des der atmosphärischen Luft beigemengten Wasserdampfes absorbiert, so dass mit dem glühenden Kupfer in der Röhre EF nur noch ein Gemisch von trockenem Sauerstoff und Stickstoff in Berührung kommt. Da nun das metallische Kupfer in glühendem Zustand eine besonders starke Affinität [2]) zu Sauerstoff hat, so wird der atmosphärischen Luft auf dem Weg durch die erhitzten Kupferdrehspäne der Röhre EF der Sauerstoff entzogen, indem sich derselbe mit dem Kupfer nach der chemischen Gleichung:

$$Cu + O = CuO$$

zu Kupferoxyd verbindet, so dass nur noch reiner Stickstoff der Glühröhre EF entweicht und durch die Leitungsröhre R in den Auffangcylinder N gelangt und gewonnen wird.

[1]) Siehe die Erkl. 514 und 515.
[2]) „ Erkl. 25.

Erkl. 514. Hygroskopische Körper sind solche Körper, welche die Eigenschaft haben, aus Gasen, mit denen sie in Berührung gebracht werden, Feuchtigkeit aufzusaugen bezw. anzuziehen (siehe Erkl. 515).

Erkl. 515. Das Wort „hygroskopisch“ kommt von den griechischen Wörtern „ὑγρός“ = feucht, nass, und „σκοπεῖν“ = sehen, und deutet an, dass man an dem Feuchtwerden gewisser sog. hygroskopischer Körper auch die Feuchtigkeit der umgebenden Luft oder Gase erkennen kann.

Frage 127. Welchen Apparats kann man sich zur Gewinnung reinen Stickstoffs durch Zersetzung von Ammoniak mittels Chlor bedienen, und welches ist das dabei zu beobachtende Verfahren?

Antwort. Um reinen Stickstoff durch Zersetzen von Ammoniak (NH_3) mittels Chlor (Cl) darzustellen, kann man sich unter anderem folgenden Apparats bedienen:

Auf dem Kohlenofen O, siehe Fig. 88, steht in einem Dreieck aus Draht der Glaskolben C, der sog. Chlorentwickeler, welcher mit einem doppeltdurchbohrten Kork verschlossen ist. In der einen Durchbohrung des Korks befindet sich die sog. Sicherheitsröhre [1]) S und in der andern die zweifach gebogene und mit Kautschukschlauch zusammengesetzte Leitungsröhre R. Die dreifach tubulierte [2]) und mit durchbohrten Korken verschlos-

[1]) Siehe Erkl. 516.
[2]) „ „ 332.

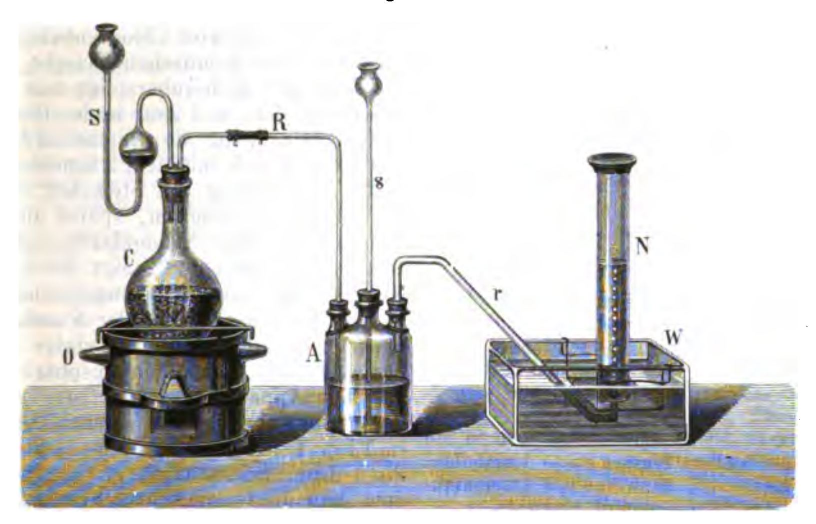
Erkl. 516. Bei Ausführung des Experiments 62 darf die Sicherheitsröhre S, siehe Figur 88, unter keinen Umständen von dem nebenstehend beschriebenen Apparat weggelassen werden, da sonst bei einem Nachlassen der Chlorentwickelung, z. B. durch Feuerverminderung etc., leicht ein Hinübersteigen der Ammoniakflüssigkeit zur heissen Salzsäure des Entwickelers C eintreten könnte, was eine heftige Explosion veranlassen würde (siehe Erkl. 311).

sene sog. Woulfsche Flasche [1]) A ist mit dem Entwickeler C durch die Röhre R, welche an diesem Ende bis auf den Boden der Woulfschen Flasche A reicht, verbunden. In dem mittleren Tubulus [2]) der Woulfschen Flasche A ist die ebenfalls bis zum Boden reichende Sicherheitsröhre s eingesetzt. Die Gasleitungsröhre r, welche etwas weiter als gewöhnlich ist [3]), verbindet die pneumatische Wanne W bezw. den Auffangcylinder N mit dem dritten Tubulus der Woulfschen Flasche A und reicht nicht weiter als durch den Kork derselben hindurch.

Erkl. 517. Ueber der Ammoniakflüssigkeit in der Woulfschen Flasche A befindet sich stets Ammoniakgas, aus welchem sich Chlorammonium bildet (siehe Antwort der folgenden Frage). Die dadurch entstehenden weissen Nebel schlagen sich als Salzbelag in der Röhre r nieder und würden eine enge Röhre bald verstopfen.

Das Verfahren, welches man bei der Darstellung von Stickstoff aus Ammoniak mittels Chlor zu beobachten hat, ist folgendes:

Figur 88.



Anmerkung 14. Bei Ausführung des folgenden Experiments ist grosse Vorsicht dringend geboten. Besonders ist streng darauf zu sehen, dass stets ein genügender Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist und dass das Experiment nicht bis zur vollständigen Erschöpfung bezw. Bindung sämtlichen Ammoniaks ausgedehnt wird, indem sich sonst sehr leicht Chlorstickstoff (NCl_3), eine höchst gefährliche und furchtbar explosive Verbindung, bildet. Man weiche daher von dem angegebenen Verfahren nicht ab und halte sich streng an die gegebenen Vorschriften.

Experiment 62. In den Chlorentwickeler C, siehe Figur 88, welcher auf den mit

[1]) Siehe Erkl. 264.
[2]) „ „ 332.
[3]) „ „ 517.

Erkl. 518. Braunstein oder Mangansuperoxyd (MnO_2) ist ein in der Natur häufig vorkommendes schweres schwarzbraunes Mineral. Ausführliches über den Braunstein wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Erkl. 519. Das Einfüllen des Braunsteins muss vorsichtig geschehen, indem sonst sehr leicht kleine Sprünge oder Risse in den Glaswandungen des Entwickelers verursacht werden, welche beim Erhitzen des Apparats das Zerspringen des Glasgefässes veranlassen.

Erkl. 520. Man verwende auf 250 Gramm Ammoniakflüssigkeit von 10prozent. Ammoniakgehalt und einem spezifischen Gewicht von 0,9593 100 Gramm Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und 25 Gramm Braunstein.

Erkl. 521. Man hüte sich beim Auseinandernehmen des Apparats vor der Einatmung des dem Chlorentwickeler noch entströmenden Chlorgases, indem dasselbe giftig wirkt.

Bei vorkommender Chlorvergiftung durch eingeatmetes Chlorgas empfiehlt es sich, schleunigst Ammoniakgas vorsichtig und in nicht zu grosser und zu konzentrierter Menge einzuatmen, indem man etwas Ammoniakflüssigkeit auf den Boden oder Tisch giesst und sich in die Nähe stellt.

Noch besser ist es aber, wenn man in ein Gefäss mit kochendem Wasser etwas Ammoniakflüssigkeit giesst und dann den mit Ammoniakgas vermischten Wasserdampf einatmet.

Erkl. 522. Der explosive Körper „Chlorstickstoff" (NCl_3) ist eine schwere ölige und orangegelbe Flüssigkeit, welche bei der Bildung in Form von ölartigen Tropfen zu Boden sinkt. Ausführliches hierüber wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

Holzkohlen gefüllten Ofen O aufgesetzt ist, bringe man haselnussgrosse Stücke Braunstein[1]) bis zu einer Höhe von etwa 3 cm, indem man den Glaskolben bei dem Einfüllen zuerst schräg hält und dann durch Aufrichten den Braunstein langsam und ohne die Glaswandungen zu verletzen[2]) hinabgleiten lässt, und schliesse denselben alsdann durch den Kork, worin die Sicherheitsröhre S und die Leitungsröhre R eingesetzt sind.

Hierauf fülle man durch Eingiessen in die Trichter der Sicherheitsröhren s bezw. S zuerst die Woulfsche Flasche A $^2/_3$ voll mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit (NH_3) und dann den Chlorentwickeler C, worin sich bereits Braunstein befindet, etwa bis zur Hälfte voll mit roher konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (HCl [käuflicher Salzsäure])[3]).

Erwärmt man jetzt das Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Braunstein des Chlorentwickelers C zuerst gelinde und später stärker, indem man die Holzkohlen des Ofens O entzündet, so wird Chlor entwickelt, welches nach der Woulfschen Flasche A durch die Glasröhre R herübersteigt und in Form von Luftblasen, und zwar in der Regel unter Feuerschein[4]), in die Ammoniakflüssigkeit eintritt und sich mit dem Ammoniak (NH_3) unter Abscheidung von Stickstoff verbindet. Der anfänglich langsam, später aber unter Aufschäumen der Ammoniakflüssigkeit sich entwickelnde Stickstoff steigt durch die Gasleitungsröhre r nach der pneumatischen Wanne W und wird in dem Cylinder N aufgefangen, nachdem die Entwickelung einige Zeit gedauert hat, so dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist.

Man unterbreche den Versuch, sobald von $^1/_2$ Liter konzentrierter Ammoniaklösung $^1/_2$ bis 1 Liter Stickstoffgas gewonnen ist, indem man die Gummischlauchverbindung der Leitungsröhre R löst[5]), siehe Figur 88, da bei der Fortsetzung der Chlorentwickelung bis zur vollständigen Neutralisation des Ammoniaks sich „Chlorstickstoff", ein höchst gefährlicher und sich sehr leicht von selbst unter der heftigsten Explosion zersetzender Körper, bildet[6]) (siehe auch Antwort der folgenden Frage).

---

[1]) Siehe Erkl. 518.
[2]) „ „ 519.
[3]) „ „ 520.
[4]) „ „ 492.
[5]) „ die Erkl. 516 u. 521 und Anmerkung 2.
[6]) „ Erkl. 522 und Anmerkung 14.

Frage 128. Welche chemischen Prozesse finden bei der Stickstoffgewinnung aus Ammoniak mittels Chlor statt?

Erkl. 523. Die Bildung von Chlorstickstoff (NCl_3, siehe Erkl. 522 und Anmerk. 14) vollzieht sich, wenn auf ein Molekul Ammoniak drei Molekule Chlor wirken. Es wird dann in dem Ammoniak durch das Chlor der Wasserstoff ersetzt, während der letztere sich mit dem übrigen Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbindet, so dass Chlorstickstoff und freie Chlorwasserstoffsäure wie folgt gebildet werden:

$$NH_3 + 3Cl_2 = NCl_3 + 3HCl$$

Ist nun bei dem Experiment 62 der Ueberschuss von Ammoniak nur so gross, um das Auftreten der ersten Mengen freier Chlorwasserstoffsäure zu verhindern, bezw. die Chlorwasserstoffsäure im Entstehungsmoment in Chlorammonium überzuführen, so wirkt das weiter hinzuströmende Chlor auf das gebildete Chlorammonium zersetzend wie folgt und bildet Chlorwasserstoffsäure und Chlorstickstoff:

$$\underset{\text{Chlorammonium}}{NH_3HCl} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4HCl} + \underset{\text{Chlorstickstoff}}{NCl_3}$$

In dem Moment, wo also in einer Ammoniaklösung, in welche Chlor eingeleitet wird, die letzte Menge Ammoniak in freien Stickstoff und Chlorammonium übergeführt ist, ändert sich der chemische Prozess und es bildet sich Chlorstickstoff und freie Chlorwasserstoffsäure, indem das Chlorammonium wie folgt zersetzt wird:

$$\underset{\text{Chlorammonium}}{NH_3HCl} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4HCl} + \underset{\text{Chlorstickstoff}}{NCl_3}$$

Es ist daher stets für einen genügenden Ueberschuss an Ammoniak zu sorgen.

Erkl. 524. Das Wort „schematisch" kommt von dem griech. „σχηματίζω" (schematizo) = gebe eine Haltung, Gestalt, Form, und ist hier die Bezeichnung eines chemischen Vorgangs durch Formeln bezw. Symbole (siehe Erkl. 61).

Antwort. Bei der Stickstoffgewinnung aus Ammoniak mittels Chlor, siehe Experiment 62, finden folgende chemischen Prozesse statt:

1). Bei der Chlorentwickelung:

Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO_2) und Chlorwasserstoffsäure (HCl) verbinden sich miteinander zunächst zu Mangansuperchlorid ($MnCl_4$) und Wasser (H_2O). Das Mangansuperchlorid ist aber unbeständig und zerfällt infolge des Erwärmens sofort wieder in Manganchlorid ($MnCl_2$) und Chlor (Cl_2).

Das in dem Entwickeler C, siehe Figur 88, freigewordene Chlor steigt durch die Leitungsröhre R nach der mit Ammoniak (NH_3) gefüllten Woulfschen Flasche A und kommt mit demselben in Berührung.

2). Bei der Stickstoffentwickelung:

Das Chlor (Cl) verbindet sich mit dem Wasserstoff (H) des Ammoniaks (NH_3) zu Chlorwasserstoffsäure (HCl), wodurch Stickstoff freigemacht wird. Der entbundene Stickstoff steigt in Form von Luftblasen auf und entweicht durch die Röhre r nach dem Auffangcylinder N, während die gebildeten Chlorwasserstoffsäuremolekule im Entstehungsmoment sich mit überschüssigem Ammoniak zu Chlorammonium oder sog. Salmiak verbinden, indem freie Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Ammoniak nicht existieren kann.

Die vorstehenden chemischen Prozesse lassen sich durch folgende chemischen Gleichungen schematisch [1]) ausdrücken:

1). $$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4HCl} = \underset{\text{Mangansuperchlorid}}{MnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Mangansuperchlorid}}{MnCl_4} = \underset{\text{Manganchlorid}}{MnCl_2} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl}$$

2). $$\underset{\text{Chlor}}{3Cl} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{3HCl} + \underset{\text{Stickstoff}}{N}$$

$$\underset{\text{Chlor}}{3HCl} + \underset{\text{Ammoniak}}{3NH_3} = \underset{\text{Chlorammonium (Salmiak)}}{3NH_3HCl}$$

---

[1]) Siehe Erkl. 524.

Oder fasst man die chemischen Vorgänge zusammen und stellt dieselben in ihren zwei Haupt- bezw. Endreaktionen dar, so lassen sich die chemischen Prozesse des Experiments 62 folgendermassen ausdrücken:

1). $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$
Mangansuperoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Manganchlorid, Wasser, Chlor

2). $6Cl + 8NH_3 = 6NH_3HCl + 2N$
Chlor, Ammoniak, Chlorammonium (Salmiak), Stickstoff

(Siehe auch Erkl. 523.)

Frage 129. Durch welches Experiment kann man die Darstellung von reinem Stickstoff aus Ammonium- oder Ammoniakverbindungen zeigen?

Antwort. Die Darstellung von reinem Stickstoff aus Ammonium- oder Ammoniakverbindungen kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 63. Man stelle sich durch Zerreiben in einem Mörser, siehe Figur 89, ein pulveriges Gemisch von 3 Gewichtsteilen doppelchromsaurem Kalium[1] ($K_2Cr_2O_7$) und 1 Gewichtsteil Chlorammonium (NH_4Cl) dar, und schütte dasselbe, siehe Figur 90, durch den Tubulus t in die Glasretorte A, welche auf dem Stativ S und dem Träger T ruht und mittels durchbohrten Korks und der Gasleitungsröhre R mit der pneumatischen Wanne W bezw. dem Auffangcylinder G verbunden ist.

Figur 89.



Erwärmt man hierauf, wie in der Fig. 90 gezeigt ist, mit der Gaslampe L das Gemisch von doppelchromsaurem Kalium und Chlorammonium, so zersetzt sich dasselbe unter Bildung von Chromoxyd (Cr_2O_3), Chlorkalium (KCl), Wasser (H_2O) und Stickstoff (N)[2], indem sich folgender chemischer Prozess vollzieht:

$$2NH_3HCl + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O + 2N$$

(NH_4Cl)
Chlorammonium (Salmiak), Doppelchromsaures Kalium, Chromoxyd, Chlorkalium, Wasser, Stickstoff

Der hierbei entbundene reine Stickstoff und der gebildete Wasserdampf entweichen aus der Retorte A, während die übrigen neuen Körper als nicht flüchtig zurückbleiben. Der Wasserdampf wird aber von dem Sperrwasser des Gasauffangcylinders G absorbiert, so dass nur reiner Stickstoff aus der Lei-

Erkl. 525. Die äusserst praktische Methode der Darstellung reinen Stickstoffs aus Chlorammonium und doppelchromsaurem Kalium, siehe Experiment 63, rührt von dem sehr verdienten und in der Wissenschaft durch seine ausgezeichneten pharmazeutischen Werke bekannten Chemiker und Autor Dr. *Herm. Hager* in Frankfurt a. d. Oder her und ist von demselben bereits 1878 veröffentlicht worden.

---

[1] Siehe Erkl. 118.
[2] „ „ 525.

tungsröhre R in den Auffangcylinder G einströmt [1]).

[1]) Siehe auch die Erkl. 526.

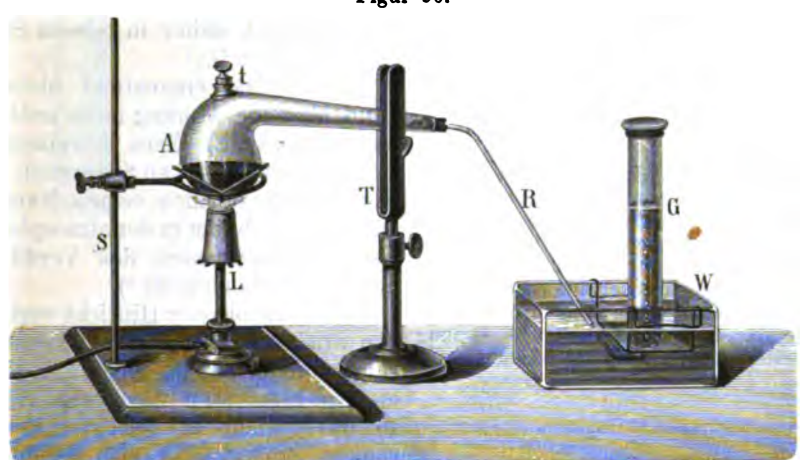
Erkl. 526. Mittels des durch die Figur 90 dargestellten Apparats kann man auch Stickstoff darstellen unter anderem aus salpetrigsaurem Ammoniak (NH_4NO_2) durch Erhitzen des trockenen Salzes. Dasselbe zerfällt dabei wie folgt:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Ferner durch Erhitzen einer Lösung von salpetrigsaurem Natrium, Chlorammonium und doppelchromsaurem Kalium.



Figur 90.



3). Ueber die Eigenschaften des Stickstoffs im allgemeinen.

Frage 130. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Stickstoffs?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Stickstoffs sind folgende:

1). Der Stickstoff ist farb-, geruch- und geschmacklos und bei gewöhnlichem Luftdruck gasförmig, geht aber bei einer Temperatur von — 130° Cels. und unter einem Druck von 200 Atmosphären in den flüssigen Aggregatzustand [1]) über und bildet dann eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit [2]).

2). Er ist etwas leichter als atmosphärische Luft und 14 mal schwerer als Wasserstoff. Bei einer Temperatur von 0° und einem Barometerstand von 760 Millimeter beträgt sein spezifisches Gewicht [3]) auf Luft = 1 bezogen = 0,9713 und auf Wasserstoff = 1 bezogen = 14.

[1]) Siehe Erkl. 26.
[2]) „ die Erkl. 527 und 528.
[3]) „ Erkl. 349.

Erkl. 527. Die Verflüssigung von Stickstoff durch Einwirkung von Kälte und Druck führte *Cailletet* mit dem durch die Figur 21 dargestellten Apparat, wie in dem Experiment 17 gezeigt ist, aus. Den zur Kondensation erforderlichen Kältegrad (siehe Erkl. 528) erzielte er dadurch, dass er das auf 300 Atmosphären Druck zusammengepresste Gas durch Druckverminderung sich plötzlich ausdehnen liess (siehe Erkl. 204).

Erkl. 528. Die Verflüssigung eines Gases durch äusseren Druck tritt nur dann ein, wenn das Gas unter eine bestimmte, für die einzelnen

Gase verschiedene Temperatur abgekühlt worden ist. Diese Temperatur, welche für den Stickstoff — 123,8° Cels. beträgt, heisst die „kritische Temperatur", von dem griech. „κριτικός" (kritikós) = zum Beurteilen gehörig.

Eine sog. kritische Temperatur, über welcher ein Körper bei jedem noch so grossen Druck gasförmig bleibt, gibt es für jeden Stoff, allein dieselbe ist bis jetzt erst von wenigen Körpern bekannt.

Ausführliches hierüber findet man in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie, welches über die Wärme handelt.

Ein Liter Stickstoff (1000 kcm) wiegt 1,2544 Gramm.

3). Von Wasser wird der Stickstoff nur in geringem Masse absorbiert [1]), und zwar bei 0° Temperatur und 760 mm Barometerdruck nur zu 0,02 Volumen oder Raumteilen.

4). Der Stickstoff ist weder brennbar noch im stande, die Verbrennung anderer Körper zu unterhalten. Brennende Körper erlöschen daher in reinem Stickstoff augenblicklich [2]).

5). Er wirkt eingeatmet nicht giftig, kann aber die Atmung nicht unterhalten, auch ersticken [3]) Tiere in reinem Stickstoffgas aus Mangel an Sauerstoff, welcher Eigenschaft er auch seinen Namen verdankt [4]). Er bildet in der atmosphärischen Luft gewissermassen das Verdünnungsmittel des Sauerstoffs [5]).

6). In chemischer Hinsicht verhält sich der Stickstoff äusserst indifferent [6]) und zeigt nur schwache Neigung, sich mit andern Elementen direkt zu verbinden, so dass leicht oxydierbare Körper in reinem Stickstoffgas sich lange unverändert erhalten lassen. Es lassen sich daher die chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit andern Elementen selten direkt und dann nur schwierig erhalten; es müssen daher dieselben in der Regel auf Umwegen, d. i. indirekt hergestellt werden.

Erkl. 529. Da das Ersticken eines Tieres in einem mit Stickstoff erfüllten Raume einige Zeit dauert, so ist die Ausführung eines derartigen Experiments immerhin eine Tierquälerei. Es kann daher ein solcher Versuch um so mehr unterbleiben, als ohnedies schon aus dem früher Gesagten hervorgeht, dass eine erfolgreiche, bezw. eine das Leben unterhaltende Atmung ohne Sauerstoff nicht stattfinden kann.

Erkl. 530. Der Stickstoff führte früher unter anderem seiner Eigenschaft wegen, das Atmen nicht zu unterhalten, die verschiedensten Namen, wie z. B. „Azot", von dem griech. verneinenden „α" und „ζῶ" (a zō) = etwas, worin man nicht leben kann, „Stickgas", „Stickluft", „Salpeterluft" (siehe Erkl. 504), „Zoogenium" u. s. w.

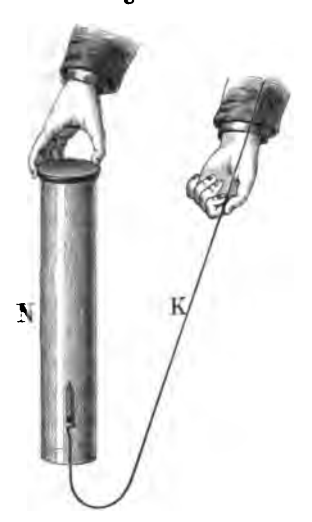
[1]) Siehe Experiment 14, Antw. der Frage 43 und Erkl. 177.
[2]) „ Experiment 64.
[3]) „ die Erkl. 192 und 529.
[4]) „ Erkl. 530.
[5]) „ „ 191.
[6]) „ „ 445.

Frage 131. In welcher Weise kann man experimentell darthun, dass der Stickstoff die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, und dass brennende Körper in reinem Stickstoffgas sofort wieder verlöschen?

Antwort. Dass der Stickstoff die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, und dass brennende Körper in reinem Stickstoffgas sofort wieder verlöschen, kann man wie folgt experimentell darthun:

Experiment 64. Man fülle die Glascylinder N N, siehe die Figuren 91 und 92,

Figur 91.



Figur 92.



wie bei den Experimenten 61—63 gezeigt ist, mit Stickstoff.

Reicht man alsdann in den einen Cylinder N, wie durch die Figur 91 dargestellt ist, die an dem Draht K befestigte brennende Kerze, und in den andern Cylinder N, siehe Figur 92, den eisernen Löffel P, in welchem sich brennender Phosphor [1]) befindet, so verlöschen brennende Kerze und Phosphor sofort. Bringt man nun den eisernen Löffel P mit dem Phosphor wieder an die atmosphärische Luft, so entzündet sich der Phosphor infolge der Wärme [2]) des eisernen Löffels wieder von neuem, um augenblicklich abermals zu verlöschen, sobald er wieder in den Stickstoff des Cylinders N zurückgebracht wird.

---

[1]) Siehe Experiment 21 und Erkl. 215.
[2]) „ Antwort der Frage 117.

4). Ueber die Verwertung des reinen Stickstoffs im allgemeinen.

Frage 132. Was kann man über die Verwertung des reinen Stickstoffs im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung des reinen Stickstoffs kann man folgendes aussagen:

Der reine Stickstoff findet im allgemeinen eine ganz unbedeutende Verwertung.

In den chemischen Laboratorien benützt man ihn ab und zu als indifferentes

Gas zur Verdrängung der atmosphärischen Luft aus Röhren und Gefässen, um andere chemische Körper gänzlich von Sauerstoff abzuschliessen. Ebenso hat man den Stickstoff auch zur Aufbewahrung leicht oxydierbarer Körper und zum Füllen der geschlossenen Glaskugeln der elektrischen Lampen zu verwenden gesucht, ohne dass es dabei zu einer irgendwie erheblichen Verwertung gekommen ist.

Auch in der Medizin versuchten einige Aerzte reinen Stickstoff zu Einatmungen bei verschiedenen Krankheiten anzuwenden, konnten aber in keinem Fall stichhaltige oder zweifellose Beweise irgend welcher Erfolge beibringen, so dass auch diese Verwertung längst wieder in Vergessenheit geraten ist.

---

5). Ueber die Entdeckung des Stickstoffs im allgemeinen.

Frage 133. Was kann man über die Entdeckung des Stickstoffs aussagen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des Stickstoffs kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Der Stickstoff wurde von *Rutherford* [1]) zuerst entdeckt (1772), indem er erkannte, dass ein Bestandteil in der atmosphärischen Luft enthalten sei, welcher beim Verbrennen von Körpern und beim Atmen von Tieren in geschlossenem Raum zurückbleibe, und dass dieser Bestandteil zur Unterhaltung des Brennens und Atmens überhaupt unbrauchbar sei.

Das eigentliche Wesen und die Natur des Stickstoffs ermittelten einige Jahre später (1777) *Scheele* und *Lavoisier* [2]), und zwar fast gleichzeitig, indem sie die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft untersuchten und nachwiesen, dass Stickstoff einen Hauptbestandteil derselben bilde.

Lavoisier gab auch zu dieser Zeit dem Stickstoff den Namen „Azotum“ [3]), während ein anderer Chemiker namens *Chaptal* [4]) den Stickstoff französ. „Nitrogène“ [latein. „Nitrogen“ [5])] nannte.

[1]) Siehe Erkl. 531.
[2]) „ Antwort der Frage 56.
[3]) „ Erkl. 530.
[4]) „ „ 532.
[5]) „ „ 504.

Erkl. 531. *Daniel Rutherford*, Dr. med. (geb. November 1749 zu Edinburgh und † daselbst am 15. November 1819), war 1772 praktischer Arzt und 1786 Professor der Botanik an der Universität zu Edinburgh.

Erkl. 532. *Chaptal*, Graf von Chanteloup, geboren 1756 zu Nosaret, gestorben 1832, war berühmter Chemiker und unter Napoleon I. wiederholt Minister. *Chaptal* fiel bei Napoleon in Ungnade, weil er sich weigerte zu erklären, dass Runkelrübenzucker besser sei als Rohrzucker. Er ist auch der Erfinder des Verfahrens, den Wein alkoholreicher zu machen (chaptalisieren).

5). Ueber die atmosphärische Luft.

a). Ueber das Vorkommen der atmosphärischen Luft im allgemeinen.

Frage 134. Was kann man über das Vorkommen der atmosphärischen Luft im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber das Vorkommen der atmosphärischen [1]) Luft kann man folgendes aussagen:

Die atmosphärische Luft, oder auch einfach „Atmosphäre" oder „Luft" genannt, jene mächtige Gashülle, welche unsere Erde bis zu einer Höhe von 10 Meilen oder 75000 Meter umgibt, findet sich sozusagen überall vor, wo nicht andere feste, flüssige oder gasförmige Körper bereits den Raum erfüllen.

Der Druck oder das Gewicht einer Luftsäule von 1 qcm Querschnitt, d. i. 1 Atmosphäre [2]), entspricht in der Höhe des Meeresspiegels einer Quecksilbersäule von 760 mm oder einem Gewicht von 1033,7 Gramm [3]).

[1]) Siehe Erkl. 84.
[2]) „ „ 533.
[3]) „ „ 534.

Erkl. 533. In der Technik versteht man jedoch unter dem Druck von 1 Atmosphäre einen Druck von nur 1000 g = 1 kg auf 1 qcm Fläche.

Erkl. 534. Zieht man die ungeheure Menge von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure in Betracht, welche die grossen Wassermassen der Meere und die ungeheuren Mengen der festen Erdmasse bilden, wie z. B. die Kalkgesteine etc., so kommt man zu der Annahme, dass die Atmosphäre, welche die Erde zu einer Zeit umgeben hatte, in welcher dieselbe vielleicht noch feuerflüssig war, oder in welcher sich die Erde noch in einem solchen Zustand befand, in welchem eine grössere Anzahl Elemente, wie z. B. das Aluminium, das Calcium etc., noch rein und unverbunden vorkamen, nicht nur eine ganz andere Zusammensetzung als gegenwärtig gehabt haben, sondern auch in einer unvergleichlich grösseren Menge vorhanden gewesen sein muss. Die Explosionen, welche infolge der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser stattgefunden haben, müssen bei solchen Mengen unendlich gewaltig gewesen sein und jedenfalls sind infolgedessen tiefeinschneidende Formveränderungen auf der Erdoberfläche hierdurch entstanden, welche allein schon hinreichten, tiefe Furchen zu verursachen und Berge und Thäler zu bilden.

b). Ueber die Darstellung der atmosphärischen Luft im allgemeinen.

Frage 135. Wie kann man atmosphärische Luft darstellen?

Antwort. Da die atmosphärische Luft nur ein Gemenge [1]) und keine chemische Verbindung [2]) von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlensäureanhydrid ist, so kann man dieselbe durch Zusammenmischen von

78,492 Raumteilen Stickstoff,
20,627 „ Sauerstoff,
0,840 „ Wasserdampf,
0,041 „ Kohlensäureanhydrid

darstellen.

Die atmosphärische Luft ist aber all-

[1]) Siehe Antwort der Fragen 13 und 138.
[2]) „ „ „ Frage 14.

gemein verbreitet, so dass eine Darstellung derselben, wenn nicht zu vergleichenden Experimenten, nirgends in Frage kommt.

---

c). Ueber die Eigenschaften der atmosphärischen Luft im allgemeinen.

Frage 136. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften der atmosphärischen Luft?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften der atmosphärischen Luft sind folgende:

1). Die atmosphärische Luft erscheint in geringen Mengen farblos, in dickeren Schichten aber blau [1]) und geht, wenn auf — 140° C. abgekühlt, bereits unter einem Druck von 200 Atmosphären in den flüssigen Zustand über [2]).

2). Sie ist 14,43 mal so schwer als Wasserstoff, d. h. ihr Volumengewicht (spezifisches Gewicht), auf Wasserstoff = 1 bezogen, beträgt 14,43. Sie ist ferner 0,90446mal leichter als Sauerstoff, 773mal leichter als Wasser und 10513,5 mal leichter als Quecksilber. Ein Liter = 1000 kcm atmosphärische Luft wiegt bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 0° C. = 1,293 Gramm.

3). Die atmosphärische Luft folgt, abgesehen von ihrem Wasserdampfgehalt, den physikalischen Gesetzen der Gase, und zwar:

a). dem Boyle-Mariotteschen Gesetz:

„Die Volumina der Gase verhal„ten sich ohne Unterschied ihrer „Natur umgekehrt dem Drucke, „welchem sie ausgesetzt sind,“ und

b). dem Gay-Lussacschen Gesetz:

„Alle Gase dehnen sich zwischen „gleichen Temperaturgrenzen „gleichmässig aus, und zwar für „1° C. um $^1/_{273}$ = 0,003665 ihres Vo„lumens bei 0° C.“

Die atmosphärische Luft lässt sich daher zusammenpressen, um sich mit gleicher Gewalt wieder auszudehnen [3]). Durch Einwirkung von Kälte und Wärme ver-

[1]) Siehe Erkl. 535.
[2]) „ „ 536.
[3]) „ „ 537.

Erkl. 535. Die Frage über die Ursache, warum die Luft blau erscheint, kann durchaus noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden. Einige Autoren neuerer Werke schreiben die blaue Farbe der Luft dem Ozongehalt der letzteren zu, welche in den höheren Regionen besonders gross sei (siehe Erkl. 269). Es lässt sich aber nicht leugnen, dass man die Farbenerscheinung in der Luft vielleicht mit grösserer Wahrscheinlichkeit optisch erklären kann.

Betrachtet man den Cigarrenrauch vor dunklem Hintergrund, so erscheint der Rauch blau. Eine Lösung von Mastix in Weingeist wird, wenn dieselbe mit Wasser gemischt wird, milchig trüb. Betrachtet man durch dieselbe die Sonne, so sieht diese rot aus. Beleuchtet man aber die trübe Flüssigkeit von vorn, so erscheint dieselbe ebenfalls bläulich. In derselben Weise wirken nun alle äusserst feinzerteilte feste Körperchen, wie z. B. Staub, Wasserbläschen etc., wenn sie in einem farblosen Mittel verteilt sind. Die atmosphärische Luft ist nun immerwährend mit Staubteilchen, Rauch und äusserst zarten Dunst- und Wasserbläschen mehr oder weniger getrübt, was auf die grosse Länge der Masse, wenn auch die Trübung noch so unbedeutend ist, wirken muss. Die atmosphärische Luft muss also zu allen Zeiten als ein trübes Mittel vor einem dunkeln Hintergrund, d. i. das Himmelsgewölbe, betrachtet werden und infolgedessen blau erscheinen, während sie dem durchgelassenen Licht der im Horizont stehenden Sonne eine rötliche Farbe erteilt.

Die Abend- und Morgenröte, sowie das Alpenglühen haben ganz gleiche Ursachen. Steht die Sonne im Horizont, so müssen die Lichtstrahlen einen viel grösseren Weg durch die unteren staub- und wasserreichsten Schichten der Atmosphäre hindurchgehen, wobei die blauen und violetten Lichtstrahlen grösstenteils absorbiert oder zurückgehalten werden, so dass dann nur überwiegend rotes Licht zu unserem Auge gelangt. So erscheinen auch die Schneefelder und Bergrücken und die an dem der Sonne gegenüberliegenden Rand des Horizonts schwebenden Wolken purpurrot erleuchtet. Es hat das von der entfernten Bergkette etc. zurückgestrahlte Licht bis zu unserem Auge abermals einen grossen Weg durch die untersten staub- und wasserdampfreichen Luftschichten zurück-

zulegen, wobei immer mehr blaue und violette Lichtstrahlen zurückgehalten werden, so dass meist nur rote Lichtstrahlen zu uns gelangen.

Erkl. 536. Die atmosphärische Luft soll bereits 1823 von *Perkin* mittels eines Drucks von 1100 Atmosphären flüssig gemacht worden sein. Da die kritischen Temperaturen des Sauerstoffs = — 105,4°, des Stickstoffs = — 123,8° C. betragen (siehe Erkl. 528), so ist anzunehmen, dass *Perkin* hierbei eine Temperaturerniedrigung durch momentane Druckverminderung zu statten gekommen ist (siehe Erkl. 204).

Erkl. 537. Auf der Eigenschaft der atmosphärischen Luft, sich mit derselben Gewalt wieder auszudehnen, mit welcher sie zusammengepresst worden ist, beruhen die Einrichtungen der sog. Windbüchsen, Feuerspritzen etc.

Erkl. 538. Die gleichmässige Ausdehnung der Luft durch Wärme wird zur Darstellung der sog. Luftthermometer verwertet. Dieselben bestehen im wesentlichen aus einer Röhre, woran sich eine mit Luft angefüllte Glaskugel befindet, und welche mit einer zweiten, mit etwas Quecksilber gefüllten Röhre verbunden ist. In dem Masse, wie die Luft sich erwärmt oder abkühlt, dehnt sich dieselbe aus bezw. zieht sich dieselbe zusammen und drückt infolgedessen das Quecksilber in der andern Röhre in die Höhe bezw. lässt es herabsinken.

Erkl. 539. Der Luftdruck entspricht in einer Höhe von 8 Meilen nur noch 1 mm Quecksilber.

Erkl. 540. Die Angabe in *Payens* Technischer Chemie, Band I Seite 66. Schweizerbarthscher Verlag in Stuttgart, dass in den Hochgebirgsseen infolge zu geringen Luftdrucks so wenig Luft vom Wasser absorbiert werde, dass Fische darin nicht leben können, beruht wohl auf einem Irrtum. Die unbedeutende Herabminderung der Absorptionsfähigkeit des Wassers infolge des durch die Höhenlage bedingten geringeren Luftdrucks wird jedoch mehr als voll ausgeglichen durch die bedeutend niedrigere Temperatur des Wassers der Hochgebirgsseen. Uebrigens kommt z. B. die Forelle bis zu 7000 Fuss vor. Dieselbe ist in den Gewässern des Engadins nicht selten. In dem Davoser See (1575 m hoch), in dem Schwarzsee bei Laret (1590 m hoch) gedeiht die Seeforelle in grosser Menge, trotzdem diese Gewässer mehr als die Hälfte des Jahres mit Eis bedeckt sind. In noch höher gelegenen Seen und Gewässern können Fische schon deswegen nicht mehr leben, weil diese Gewässer zu lange zugefroren sind und aus diesem Grund Luft- und Nahrungsmangel zu lange andauern.

ändert sie ihr Volumen, und zwar für je 1° C. um 0,003665 des Volumens. Erwärmt man daher 100 Volumen Luft von 0° C. auf 100° C., so steigt ihr Volumen auf 136,65 Volumenteile [1]).

4). Sie hat das Bestreben, wie alle andern Gase, sich mehr und mehr zu verteilen, und würde in den ganzen Weltenraum eindringen, wenn nicht die Anziehungskraft der Erde diesem eine Grenze setzen würde [2]). Infolge dieser Eigenschaft durchdringt sie alle festen porösen Körper, wie z. B. Bausteine, gebrannten Thon, Gips, Mörtel, Kork, Holz, tierische und Kautschukmembranen etc. und sogar dünne Flüssigkeitsschichten, jedoch teilweise in geändertem Mischungsverhältnis [3]), welche Thatsache von grosser Wichtigkeit für die Gesundheitsverhältnisse der Wohnräume bezw. das Stubenklima ist, indem sich auf diesem Wege geeigneter Luftwechsel vollzieht [4]).

5). Von Wasser wird die atmosphärische Luft bei einer Temperatur von 0 C. und einem Barometerstand von 760 Millimeter zu 0,025 Volumen absorbiert, jedoch erhöht sich hierbei der Sauerstoffgehalt [5]).

6). Die atmosphärische Luft ist keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge [6]), welches im wesentlichen aus Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlensäureanhydrid besteht, und welchem je nach Jahreszeit und örtlicher Lage mehr oder weniger noch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd [7]), Ammoniakverbindungen, Mikroorganismen aller Art und Staub beigemengt sind. Ihre Zusammensetzung, auf gleichen Druck und gleiche Temperatur berechnet, weicht an den verschiedenen Orten der Erde kaum nennenswert von einander ab. Es betragen nach *Jolys* Untersuchungen die grössten Schwankungen im Sauerstoff-

---

1) Siehe Erkl. 538.
2) „ „ 539.
3) „ Experiment 15 u. Antw. der Frage 44.
4) „ „ 65.
5) „ Erkl. 540, Experiment 14 und Antwort der Frage 43.
6) „ Antwort der Frage 138.
7) „ die Antworten der Fragen 59 und 106.

gehalt, welche bis jetzt beobachtet wurden, kaum 0,5 Volumenprozent [1]).

7). Die atmosphärische Luft gilt als der Gesundheit besonders zuträglich und lässt die klimatischen Verhältnisse eines Orts in dieser Beziehung günstig erscheinen, wenn dieselbe folgenden Bedingungen entspricht:

a). Der Kohlensäureanhydridgehalt darf 0,041 Volumenprozent nicht übersteigen;

b). Ozon- und Wasserstoffsuperoxydspuren dürfen nicht fehlen [2]);

c). der Wassergehalt der atmosphärischen Luft soll nicht häufig viel mehr als 15 g in 1 kbm Luft, bei einer Temperatur von 25° C. und einem Barometerstand von 760 mm gemessen, betragen;

d). feste Körper, wie Staub etc., sollen gänzlich fehlen oder nur in verschwindend kleinen Mengen sich vorfinden.

8). Die Zimmerluft oder das Stubenklima, welche hauptsächlich durch die wechselnden Mengen von Kohlensäureanhydrid in ihren Eigenschaften wesentlich beeinflusst wird, fängt an für die Gesundheit nachteilig zu werden, sobald der Kohlensäureanhydridgehalt 0,1 Volumenprozent übersteigt [3]).

[1]) Siehe die Experimente 65 und 66.
[2]) „ Erkl. 541.
[3]) „ „ 542.

Erkl. 541. Da Ozon und Wasserstoffsuperoxyd organische Körper zerstören, so nimmt man an, dass in atmosphärischer Luft, worin Ozon und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sind, sich auch Krankheitserreger, wie z. B. tierische und pflanzliche Mikroorganismen, nicht erhalten.

Erkl. 542. Nach *Pettenkofer* kommt es leider noch häufig vor, dass in Schullokalen der Kohlensäureanhydridgehalt bis zu 4 Volumenprozent steigt (in überfüllten Schulräumen sogar noch höher). Wenn man nun in Betracht zieht, dass von einem erwachsenen Menschen in 24 Stunden ausgeatmet werden:

Kohlensäureanhydrid circa 800 Gramm (500 Liter)
Wasser „ 500 „

so muss es einleuchten, dass der Versorgung von Wohn- und Arbeitsräumen mit frischer Luft mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden sollte, als es leider in der Regel geschieht, indem die grossen Nachteile des Kohlensäureanhydrids für die Gesundheit, ganz abgesehen von den sonstigen Ausdünstungen und den Verbrennungsprodukten der Gaslampen etc., unzweifelhaft sind.

Frage 137. Welchen Apparats kann man sich bedienen, um experimentell darzuthun, dass atmosphärische Luft unter anderem trockene Bausteine durchdringt, und in welcher Weise wird ein derartiger Versuch ausgeführt?

Antwort. Um experimentell darzuthun, dass atmosphärische Luft unter anderem trockene Bausteine durchdringt, kann man sich des folgendermassen eingerichteten sog. Pettenkoferschen [1]) Apparats bedienen:

In dem sog. Quadersandstein S, siehe Figur 93, welcher 85 cm lang, 40 cm hoch und 15 cm dick ist, sind in den beiden Seitenflächen die quadratförmigen Vertiefungen, die sog. Füllungen F und F_1, von 65 cm Länge so tief eingemeiselt, dass die durchbohrten und mit den Röhren R und R^1 versehenen Eisenplatten P und P^1 in diese Füllungen hinein-

[1]) Siehe Erkl. 543.

Erkl. 543. Der in nebenstehendem Experiment 65 benützte Apparat ist von *Max v. Pettenkofer*, geb. am 3. Oktober 1818 zu Lichtenheim, 1850 Hofapotheker und 1865 Professor der Hygieine zu München, erfunden. *v. Pettenkofer* ist der berühmteste Hygieiniker der Neuzeit.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.


Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

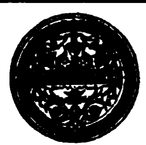
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

303. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 302. — Seite 161—176. Mit 8 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 302. — Seite 161—176. Mit 8 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

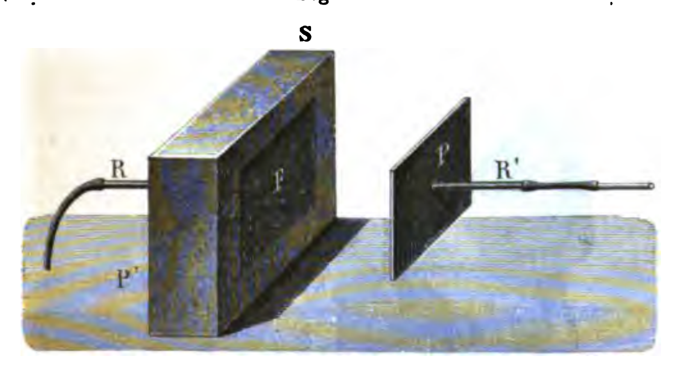
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

passen und dieselben gerade ausfüllen. Zum Festhalten der Eisenplatten dienen die mit Schrauben versehenen Eisenklammern a, b, c und d, siehe Figur 94.

Figur 93.



Erkl. 544. Das Eindringen frischer atmosphärischer Luft durch das Mauerwerk etc. in die Wohnräume verläuft aber etwas anders, als in nebenstehendem Experiment 65 gezeigt ist, indem von einer grossen Druckverschiedenheit zwischen der Luft der Wohnräume und der Aussenluft nicht die Rede sein kann. In den Wohnräumen vollzieht sich der natürliche Luftwechsel vielmehr auf zweierlei Art. In dem einen Fall ist nämlich die wärmere Luft der Wohnräume spezifisch leichter und hat also infolgedessen das Bestreben, in die Höhe zu steigen, während die kältere und daher spezifisch schwerere Aussenluft nach unten sinkt und in die Wohnräume einzudringen sucht. In dem andern Fall ist es lediglich eine Diffusionserscheinung, welche die Lufterneuerung bewerkstelligt, indem zwei Gase von verschiedenem Kohlensäureanhydridgehalt, nämlich die unreinere Luft der Wohnräume mit grösserem Kohlensäureanhydridgehalt von der reineren Aussenluft mit geringerem Kohlensäureanhydridgehalt durch eine poröse Scheidewand (das Mauerwerk) getrennt werden, so dass ein Austausch der gegenseitigen Bestandteile eintritt, welcher fortwährend gleiche Mischungsverhältnisse herzustellen sucht. Es dauert daher der Austausch zwischen Zimmerluft und Aussenluft so lange fort, bis gleiche Mischungsverhältnisse (und gleiche Temperatur) vorhanden sind (siehe die Erkl. 398 und 399).

Erkl. 545. Legt man das Ende der Röhre R¹ des Pettenkoferschen Apparats, siehe Figur 94, ins Wasser und saugt man dann an dem Gummischlauch R, so tritt Wasser hinter die Platte P und befeuchtet die Steinfläche. Es ist dann nicht mehr möglich, selbst mit der grössten Anstrengung wieder Luft durch den angefeuchteten Stein hindurch zu pressen, indem die Feuchtigkeit die Poren des Sandsteins

Der vorerwähnte Versuch wird auf folgende Weise ausgeführt:

Experiment 65. Man setze die beiden Eisenplatten P und P¹, wie in der Figur 94 dargestellt ist, in die ausgehauenen Füllungen F und F¹ des Sandsteinquaders S ein, schraube dieselben mittels der Eisenklammern a, b, c und d fest, und überziehe hierauf den ganzen Stein an allen Flächen und ebenfalls die Fugen oder Spalten zwischen den Eisenplatten P und P¹ und dem Stein an den Einsatzstellen vollständig dicht mit erwärmtem dickem Asphaltlack. Hierbei achte man aber darauf, dass auch unter die Eisenklammern Asphaltlack fliesst und dort die Spalten und den Stein überzieht, so dass nirgends Steinflächen oder Fugen unüberdeckt bleiben.

Befestigt man hierauf an die Röhren R und R¹ Gummischläuche und steckt man in den Gummischlauch R¹ eine etwas spitz ausgezogene Glasröhre, siehe Figur 94, so entströmt der Röhre R¹ ein derart kräftiger Luftstrom, sobald man in die Röhre R bläst, dass eine brennende Kerze (L) ausgeblasen wird.

Die durch die Röhre R hinter die Eisenplatte P¹ geblasene Luft durchdringt an dieser asphaltfreien Stelle den porösen Stein und ist gezwungen, an der entgegengesetzten und ebenfalls nicht gedichteten Steinfläche hinter der Eisenplatte P bezw. durch die mit letzterer verbundenen Röhre R¹ zu entweichen, indem der Stein überall mit undurchdringlichem Asphaltlack von aussen geschlossen ist.

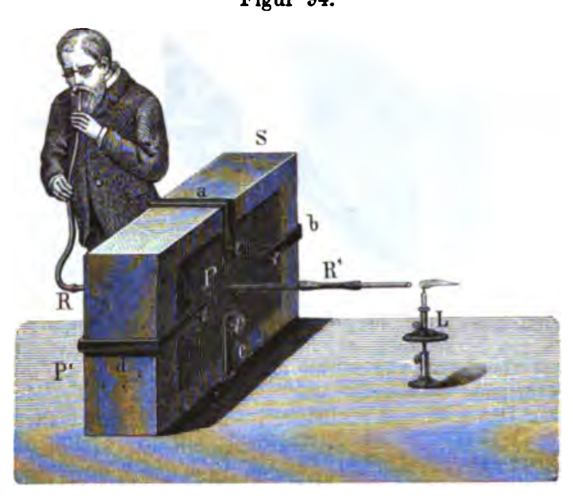
Taucht man die Röhre R¹ in Wasser, so

vollständig verschliesst. Dieser Versuch erklärt es denn auch, dass Feuchtigkeit den Luftwechsel durch Mauerwerk vollständig verhindert. Es liegt auch darin die wesentlichste Ursache, dass alle möglichen Pilze an feuchten Wänden ungestört vegetieren können, indem sie durch Luftbewegung und Sauerstoffzufuhr, ihre grössten Feinde, nicht gestört werden.

zeigen aufsteigende mächtige Luftblasen den Durchgang der Luft durch den Stein an[1][2][3].

[1] Siehe Erkl. 544.
[2] " " 545.
[3] " " 400.

Figur 94.



Frage 138. Warum betrachtet man die atmosphärische Luft nur als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff und nicht als eine chemische Verbindung dieser beiden Elemente?

Antwort. Die atmosphärische Luft betrachtet man aus folgenden Gründen nur als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff und nicht als eine chemische Verbindung[1]) dieser beiden Elemente:

1). Die Eigenschaften der atmosphärischen Luft sind von denjenigen ihrer Bestandteile im wesentlichen sehr wenig verschieden, während die Eigenschaften der chemischen Verbindungen sich von denjenigen ihrer Bestandteile in allen Fällen stets vollständig unterscheiden[2]).

2). Die Mischung von 78,492 Volumen Stickstoff, 20,627 Volumen Sauerstoff, 0,840 Volumen Wassergas und 0,041 Volumen Kohlensäuregas vollzieht sich ohne jegliche Temperatursteigerung und das erhaltene Gasgemisch zeigt alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

Treten aber gasförmige Elemente zu

[1]) Siehe Antwort der Frage 13.
[2]) " Experiment 8.

einer chemischen Verbindung zusammen, so findet stets eine Temperatursteigerung statt [1]).

3). Die atmosphärische Luft erleidet bei der Diffusion [2]) durch eine Kautschukmembrane eine wesentliche Veränderung in ihrer Zusammensetzung, indem mehr Sauerstoff als Stickstoff durch die Membrane diffundiert [3]).

Gasförmige chemische Verbindungen durchdringen aber die Kautschukmembranen stets in unveränderten Molekulen, d. i. unzersetzt.

4). Von Wasser absorbierte Luft hat einen grösseren Sauerstoffgehalt als zuvor, ihr Mischungsverhältnis ändert sich daher bei der Absorption [4]).

Gasförmige chemische Verbindungen werden aber von Wasser stets in unveränderter Zusammensetzung absorbiert.

---

1) Siehe Antwort der Frage 14 und Erkl. 33.
2) „ Erkl. 398.
3) „ Experiment 15.
4) „ „ 14.

---

d). Ueber die Analyse der atmosphärischen Luft im allgemeinen.

Frage 139. In welcher einfachen Weise kann man die Bestimmung des Sauerstoff- und Stickstoffgehalts der atmosphärischen Luft experimentell zeigen?

Antwort. Die Bestimmung des Sauerstoff- und Stickstoffgehalts der atmosphärischen Luft kann man unter anderem auf folgende einfache Weise [1]) experimentell zeigen:

Experiment 66. Die etwa 2 cm weite, 60 cm lange und oben geschlossene Glasröhre E, eine sog. Eudiometerröhre [2]), siehe Figur 95, welche derart durch Teilstriche eingeteilt ist, dass je 1 Teilstrich 1 kcm Raum anzeigt, und welche atmosphärische Luft enthält, befestige man mittels einer Klemme so an das Stativ S, dass dieselbe mit dem unteren offenen Ende in das mit Quecksilber gefüllte Glasgefäss Q eintaucht. Hierauf bringe man die Eudiometerröhre E durch Auf- bezw. Abschieben in eine solche Stellung, dass der Teilstrich 100 mit der Oberfläche des Quecksilbers der Wanne Q gleichsteht. Dann fülle man in der Wanne Q soviel Quecksilber nach, bezw. schöpfe mit

---

1) Siehe Erkl. 546.
2) „ „ 547.

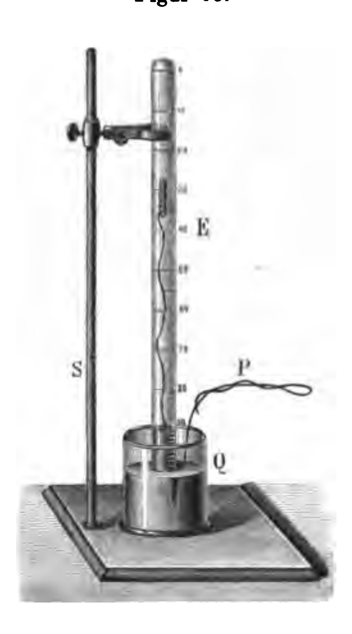
Erkl. 546. Die in Experiment 66 beschriebene Methode der Bestimmung des Sauerstoff- und Stickstoffgehalts der atmosphärischen Luft ist leicht auszuführen und wohl geeignet, eine Vorstellung über die Mischungsverhältnisse der Luft zu geben. Die Methode darf aber durchaus nicht als eine vollkommen exakte betrachtet werden. Wenn auch dabei die Resultate durch Berücksichtigung von Temperatur- und Barometerstandsdifferenzen noch etwas berichtigt werden können, so muss man doch in Betracht ziehen, dass einesteils das gebildete Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) den in der Luft enthaltenen Wasserdampf ebenfalls absorbiert und sich mit demselben zu dem Hydrat „Metaphosphorsäure“ nach der Formel:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$

verbindet, so dass der Sauerstoffgehalt zu gross gefunden wird und dass andernteils das zurückgebliebene und als Stickstoff berechnete Gas

auch noch den Kohlensäuregasgehalt der Luft enthält. Ausführliches über die genaue Bestimmung der Bestandteile der atmosphärischen Luft wird in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie gesagt, welches über die „analytische Chemie“ handelt.

Figur 95.



Erkl. 547. Das Wort „Eudiometer“ kommt von dem griech. „εὐδία“ (eudia) = heitere Luft und „μέτρον“ (metron) = das Mass. Man hat daher die mit Einteilungen versehenen Röhren Eudiometerröhren oder Eudiometer genannt, weil dieselben anfänglich speziell zur Bestimmung der Güte bezw. des Sauerstoffgehalts der Luft verwendet worden sind.

einem Glasgefäss soviel Quecksilber heraus, bis dasselbe in der Eudiometerröhre E und der Wanne Q gleich hoch steht.

Nachdem man alsdann die Eudiometerröhre nochmals so eingestellt hat, dass der Teilstrich 100 mit dem Quecksilberstand des Eudiometers E und der Wanne Q gleichsteht, schliesse man die Schraubenklemme des Stativs S fest, so dass eine Verschiebung des Eudiometers nicht mehr stattfinden kann.

Nun befestige man ein Stück gut abgetrockneten Phosphors [1]) durch Umwinden an dem genügend langen und dünnen, durch Ausglühen biegsam gemachten Stück Platindraht P und schiebe dasselbe vorsichtig unter dem Quecksilber in die Eudiometerröhre E, siehe Figur 95, jedoch ohne weder den Stand des Eudiometers noch den Inhalt an Quecksilber der Wanne Q zu verändern.

Es oxydiert [2]) sich dann der Phosphor auf Kosten der in dem Eudiometer E eingeschlossenen atmosphärischen Luft, indem er sich wie folgt mit dem Sauerstoff verbindet:

$$2P + 5O = P_2O_5$$

Phosphor Sauerstoff Phosphorsäure-anhydrid

Lässt man alsdann den Apparat 24 Stunden ruhig stehen, so ist aller Sauerstoff der abgeschlossenen 100 kcm Luft verschwunden und nur noch der Stickstoff zurückgeblieben [3]). Es steigt infolgedessen das Quecksilber in dem Eudiometer E um so viele Teilstriche in die Höhe, als kcm Sauerstoff durch den Phosphor gebunden bezw. entfernt worden sind. Nunmehr ziehe man den Platindraht P mit dem Phosphor aus der Eudiometerröhre vorsichtig heraus, jedoch so, dass keine atmosphärische Luft in das Eudiometer einströmt.

Schiebt man nun, nachdem man die Klemmschraube etwas gelöst hat, das Eudiometer E so lange in das Quecksilber der Wanne Q herab, bis der Spiegel des Quecksilbers im Eudiometer mit dem der Wanne gleich hoch steht, so wird man wahrnehmen, dass die eingetretene Luftraumverminderung fast 21 kcm beträgt. Es haben mithin die 100 kcm untersuchter Luft fast 21 kcm oder Volumen Sauerstoff, und da das zurückgebliebene Gas Stickstoff ist, etwas über 78 kcm oder Volumen Stickstoff enthalten.

---

[1]) Siehe die Erkl. 215 und 216.
[2]) „ Antwort der Fragen 116 und 118.
[3]) „ Experiment 60 und Erkl. 507.

Frage 140. Welcher Vorrichtung kann man sich zur analytischen Bestimmung des Wasser- und Kohlensäureanhydridgehalts der atmosphärischen Luft bedienen, und wie wird eine solche analytische Gewichtsbestimmung damit ausgeführt?

Antwort. Zur analytischen [1]) Bestimmung des Wasser- und Kohlensäureanhydridgehalts der atmosphärischen Luft kann man sich unter anderem folgender Vorrichtung bedienen:

Das Metallgefäss G, siehe Figur 96, [ein sog. Aspirator [2])], welches auf einem grossen eisernen Dreifuss ruht, hat unten einen Ausfluss, der mit dem Hahn h und einer S förmigen Verlängerung versehen ist. An dem oberen Teil des Aspirators befinden sich die beiden röhrenförmigen Ansätze t und K, welche mit durchbohrten und gutschliessenden Kautschukstopfen fest verschlossen sind. In dem röhrenförmigen Ansatz t befindet sich ein Thermometer [3]) eingeführt, welches den Zweck hat, die im Innern des Aspirators herrschende Temperatur anzugeben. Die rechtwinklig gebogene und mit dem Hahn L versehene Metallröhre m, welche einerseits mittels des durchbohrten Kautschukstopfens in dem Aspiratoransatz K dicht eingesetzt ist, steht anderseits durch das Stückchen Kautschukschlauch v mit den wiederum unter sich durch Kautschukschläuche miteinander verbundenen U förmigen Röhren w, E, D, C, B und A in Verbindung. Diese U förmigen Röhrchen, die sog. Absorptionsröhren [4]) w, E, D, C, B und A, sind einerseits durch den Hahn L, anderseits durch das in den Gummischlauch f eingeschobene Stückchen Glasstab g verschlossen und in gleicher Ebene der Metallröhre m an einer mit Haken versehenen eisernen Stange aufgehängt, welche an zwei Stativen, die auf einem Tisch stehen, festgeschraubt ist. Der Aspirator G, an dem die Hähne h und L geschlossen sind, ist vollständig mit Wasser gefüllt und hat einen Inhalt von genau 50 Liter.

Die Absorptionsröhren A, B, C, D, E und w enthalten kleine, mit ganz konzentrierter Schwefelsäure bezw. stark konzentrierter Kaliumhydratlösung getränkte Bimssteinstückchen, und zwar:

[1]) Siehe Erkl. 11.
[2]) „ „ 548.
[3]) „ „ 549.
[4]) „ „ 161.

Erkl. 548. Das Wort „Aspirator“ heisst Luftsauger und kommt von dem nlatein. „aspīro“ = zu- oder hinhauchen. Der Apparat besteht aus einem geschlossenen Metallbehälter, welcher unten mit einer Oeffnung zum Ausfliessen der darin enthaltenen Flüssigkeit, und oben mit einer Oeffnung, durch welche Luft zum Ersatz der ausfliessenden Flüssigkeit eindringen kann, versehen ist.

Erkl. 549. Das Thermometer hat den Zweck, nach dem Ausfliessen des Wassers die Temperatur der Luft in dem Aspirator anzugeben.

Erkl. 550. Die konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) hat die Eigenschaft, Wasser begierig aufzusaugen und festzuhalten. Leitet man daher ein Gas durch Röhren, welche mit konzentrierter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen enthalten, so wird dem Gas aller Wasserdampfgehalt entzogen und dasselbe infolgedessen vollkommen trocken. Die Gewichtszunahme einer solchen Absorptionsröhre bezeichnet daher den Wassergehalt einer bestimmten Menge durchgeleiteten Gases.

Erkl. 551. Das Kaliumhydrat oder Kaliumhydroxyd (KOH) verbindet sich sehr leicht mit Kohlensäureanhydrid unter Bildung von Kaliumkarbonat und Wasser nach folgender Gleichung:

$$2\,KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Da das dabei gebildete Wasser von dem ebenfalls hygroskopischen und in Ueberschuss angewendeten Kaliumhydroxyd vollkommen zurückgehalten wird, so gibt die Gewichtszunahme der mit kaliumhydroxydhaltigen Bimssteinstückchen gefüllten Röhren den Kohlensäureanhydridgehalt an, welcher in der hindurchgeleiteten und vorher vollkommen vom Wasserdampf befreiten atmosphärischen Luft enthalten war.

Erkl. 552. Das Füllen der Absorptionsröhrchen geschieht auf folgende Weise:

Man füllt die U förmigen Röhren zuerst mit möglichst kleinen abgesiebten Bimssteinstückchen, giesst dann soviel konzentrierte Schwefel-

säure bezw. Kaliumhydroxydlösung vorsichtig und ohne die Oeffnung der Röhren zu befeuchten, mittels eines kleinen Glastrichters in dieselben, dass der Bimsstein vollständig damit getränkt wird, aber die Röhrenbiegungen von Flüssigkeit nicht gefüllt werden, da sonst eine Sperrung oder ein Uebersteigen leicht eintreten kann. Alsdann setzt man die mit ⌐ förmig gebogenen Röhren versehenen gutschliessenden weichen, dichten und durchbohrten Korke ein und überzieht zur besseren Dichtigkeit und zum Schutz die Korke bis zu den Röhrenverbindungsstellen vollständig mit gutem Siegellack. Die so hergerichteten Absorptionsröhren werden sofort mit Gummischlauchstückchen, worin kleine Glasstäbchen dichtschliessend eingesteckt sind, verschlossen und, wenn nicht gebraucht, aufrecht hängend aufbewahrt. Sie können dann, wenn stets gut verschlossen gehalten, ohne einer neuen Füllung zu bedürfen, häufiger benützt werden.

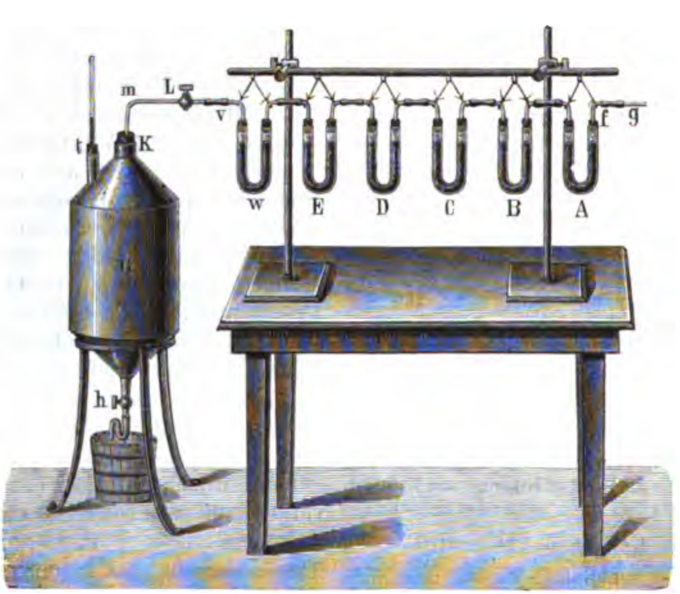
1). Die Röhrchen A, B und C zur Absorption des Wasserdampfs: mit Schwefelsäure[1]) getränkte Bimssteinstückchen;

2). die Röhrchen D und E zur Absorption des Kohlensäureanhydrids: mit Kaliumhydratlösung[2]) getränkte Bimssteinstückchen, und

3). das Röhrchen w zur Aufnahme bezw. Zurückhaltung der geringen Spuren von Wasserdämpfen, welche etwa aus dem Aspirator herausdiffundieren können, wiederum mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen[3]).

Figur 96.





Erkl. 553. Bei der nebenstehenden Berechnung der Analyse sind aber die Volumina des Wasser- und Kohlensäureanhydridgases auf eine Temperatur von 0° und einem Barometerstand von 760 mm bezogen, während von der untersuchten atmosphärischen Luft Barometerstand und Temperatur nicht berücksichtigt sind. Es erübrigt also noch, auch die 50 Liter atmosphärischer Luft, von welcher Temperatur und Barometerdruck bei Ausführung der Untersuchung notiert werden müssen, ebenfalls auf ihr Volumen bei 0° und 760 mm Barometerdruck zu reduzieren (siehe Erkl. 361 und Antw. der Frage 136). Man erhält nun:

Die analytische Gewichtsbestimmung des Wasser- und Kohlensäureanhydridgehalts der atmosphärischen Luft mittels des vorstehend beschriebenen Apparats wird wie folgt ausgeführt:

Experiment 67. Man zerlege zunächst die Absorptionsröhren durch Herausziehen

---

[1]) Siehe Erkl. 550.
[2]) „ „ 551.
[3]) „ „ 552.

a). das Volumen auf 0° reduziert, wenn man die Masszahl des untersuchten Quantums Luft durch die Zahl 1 + (Temperatur × 0,003665) dividiert, und

b). das Volumen bei einem Barometerdruck von 760 mm durch die Berechnung von folgendem Regeldedrisatz:

Normalbarometerdruck (760 mm): dem abgelesenen Barometerstand = das berechnete Volumen bei 0° : x.

Hatte also bei der untersuchten atmosphärischen Luft z. B. eine Temperatur von 15° Celsius und ein Barometerdruck von nur 766 mm geherrscht, so wird das Volumen von 50 Liter atmosphärischer Luft wie folgt mit den Temperatur- bezw. Barometerdruckverhältnissen, wonach die berechneten Volumina Kohlensäureanhydrid- und Wassergas angegeben sind, in Einklang gebracht.

1). Temperaturreduktion:

$$\frac{50}{1 + (15 \,.\, 0{,}003665)} = 47{,}39\,..$$

2). Barometerdruckreduktion:

760 mm : 766 mm = 47,39.. : x

x = 47,75 Liter atmosphärische Luft bei 0° und 760 mm Barometerdruck = 50 Liter atmosphärische Luft von 15° bei 766 mm Barometerdruck,

d. h. unter Vernachlässigung des unbedeutenden Einflusses der von dem Wasserdampf ausgeübten Dampfspannung, über welche Korrektion in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie ausführliches gesagt wird, welches über die analytische Chemie handelt. Vorstehenden Reduktionen entsprechend ändern sich nun auch die Verhältnisse der berechneten Volumina von Wasser- und Kohlensäureanhydridgas gegenüber der untersuchten Menge atmosphärischer Luft.

Erkl. 554. Eine einfachere Methode der aus Gesundheitsrücksichten besonders wichtigen Untersuchung der atmosphärischen Luft auf ihren Gehalt an Kohlensäuregas besteht darin, dass man in einer Flasche von bestimmtem Gehalt durch eine Lösung von Baryumhydroxyd von bestimmtem Gehalt das vorhandene Kohlensäuregas absorbieren lässt und dann aus der Menge des erzeugten Baryumkarbonats bezw. des nicht zersetzten Baryumhydroxyds das Kohlensäuregas berechnet. Eine solche Analyse kann man folgendermassen ausführen:

Man stelle sich eine Lösung durch Auflösen von 2,8636 g kristallisierter Oxalsäure in 1 Liter (= 1000 kcm) destilliertem Wasser her; ferner eine solche von Baryumhydroxyd und destilliertem Wasser, von welcher genau 1 kcm durch 1 kcm Oxalsäurelösung neutralisiert wird. Es zersetzen nämlich äquivalente Mengen Oxalsäure, den Atomgewichten entsprechend, äquivalente Mengen Baryumhydroxyd wie folgt:

aus den Gummischlauchverbindungen in der Weise, dass die Röhren E + D und C + B + A aneinanderbleiben und verschliesse die offenen Enden mit Gummischlauch und darin eingeschobenen Stückchen Glasstab, siehe Figur 96 Verschluss fg der Röhre A, damit äussere atmosphärische Luft während der Aufstellung und Wägung etc. nicht eintreten kann. Hierauf stelle man das Gewicht der miteinander verbundenen Absorptionsröhren fest und zwar einmal für die Röhrchen ABC und das andere Mal für die Röhren DE, indem man dieselben in der Wagschale an einen Haken des Wagbalkens einer Analysenwage aufhängt.

Man notiere alsdann die Gewichte. Es seien dieselben z. B.:

1). von ABC = 86,2352 g

2). „ DE = 58,1678 g

Man entferne hierauf wieder an den Röhren die Abschlussstücke und notiere von denselben, an welchen Röhren sie beim Wiegen angebracht gewesen bezw. mitgewogen worden sind und setze den Apparat wieder wie zuvor zusammen.

Nun entferne man zuerst das Glasstäbchen g, notiere dessen Platz und stelle den Hahn L ganz und den Hahn h nur soviel offen, dass das Wasser in recht dünnem Strahl aus dem Aspirator G ausfliesst, wodurch die atmosphärische Luft bei f eingesogen und in schwachem Strom durch die Absorptionsröhren A, B, C, D, E und w hindurch nach dem Aspirator G geleitet wird und dabei ihren Wasser- bezw. Kohlensäureanhydridgehalt an die Schwefelsäure und das Kaliumhydrat abgibt. In dem Masse nun, als das Wasser aus dem Aspirator G herausfliesst, strömt atmosphärische Luft nach, so dass nach der vollständigen Entleerung des 50 Liter haltenden Aspirators auch genau 50 Liter atmosphärische Luft die Absorptionsröhren durchströmt haben.

Schliesst man nun, nachdem sämtliches Wasser des Aspirators ausgelaufen ist, den Hahn L und hängt man hierauf die Röhren A + B + C und D + E in derselben Weise wie bei der ersten Wägung und mit den zuerst verwendeten Verschlussstücken wieder verschlossen an die Wage, so wird man finden, dass die Gewichte sich vergrössert haben und zwar um soviel, als der absorbierte Wasser- bezw. Kohlensäureanhydridgehalt von 50 Liter atmosphärischer Luft ausmacht.

Ergibt z. B. diese zweite Wägung:

$(H_2C_2O_4 + 2H_2O) + Ba(OH)_2 = BaC_2O_4 + 4H_2O$

Oxalsäure 126 Gewichtsteile — Baryumhydroxyd 171 Gewichtsteile — Baryumkarbonat — Wasser

Bringt man nun eine bestimmte Menge (in kcm gemessen) Baryumhydroxydlösung in eine durch Ausleeren der Wasserfüllung, z. B. in einem Wohn- oder Schulraum, mit Luft gefüllte grössere Flasche von bekanntem Gehalt und schüttelt man die geschlossene Flasche gehörig um, so wird das darin enthaltene Kohlensäuregas absorbiert, indem es sich mit Baryumhydroxyd zu Baryumkarbonat wie folgt verbindet:

$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$

Baryumhydroxyd 171 Gewichtsteile — Kohlensäureanhydrid 44 Gewichtsteile — Baryumkarbonat — Wasser

Bringt man nun in diese Lösung einige Tropfen Curcumatinktur (siehe Erkl. 555) und dann soviel Oxalsäurelösung, bis die braune Farbe der Lösung gerade verschwindet, so hat man nur mehr nötig, die verbrauchte Menge (kcm) Oxalsäurelösung von der angewendeten Menge Baryumhydroxydlösung in Abrechnung zu bringen und die erhaltene Zahl mit 0,001 zu multiplizieren, um die Menge des Kohlensäureanhydrids, welche in dem untersuchten Quantum Luft enthalten war, zu erfahren.

Es entsprechen 44 g Kohlensäureanhydrid 126 g Oxalsäure, mithin entspricht 1 g Kohlensäureanhydrid $\frac{126}{44} = 2{,}8636$ g Oxalsäure. Wird daher diese letztere Menge Oxalsäure in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst, so entspricht jeder kcm dieser Lösung auch 0,001 g Kohlensäureanhydrid.

Das untersuchte Luftvolumen ist aber noch auf die Normaltemperatur von 0° und den Normalbarometerstand von 760 mm zu reduzieren (siehe die Erkl. 553 und 556).

Erkl. 555. Curcumatinktur wird wie folgt dargestellt:

100 Gewichtsteile grobes Curcumapulver (Wurzel von Curcuma longa Linn.) wird mit 400 Gewichtsteilen reinem Alkohol ausgezogen und die erhaltene Tinktur dann auf 200 Gewichtsteile verdampft. Dieselbe hat die Eigenschaft, alkalischen Lösungen eine braune Farbe zu erteilen, die von Säuren wieder hellgelb wird. Die Curcumatinktur zeigt also die Neutralisation an (siehe Erkl. 462).

Erkl. 556. Ueber eine noch einfachere Methode der Untersuchung der Luft in Schulräumen etc. auf ihren Kohlensäuregasgehalt wird in demjenigen Kapitel dieses Lehrbuchs ausführliches gesagt, welches über das Kohlensäureanhydrid handelt.

Erkl. 557. Den Wasserdampfgehalt der atmosphärischen Luft bestimmt man häufig und besonders zu meteorologischen Zwecken auch auf physikalischem Weg. Man kann sich da-

1). der Röhren ABC = 86,5738 g
2). „ „ DE = 58,20821 g

so beträgt der Gehalt der untersuchten 50 Liter Luft:

a). an Wasser: 86,5738 − 86,2352 = 0,3386 g = (H_2O)

b). an Kohlensäureanhydrid: 58,20821 − 58,16780 = 0,04041 g = (CO_2)

Bei einer Temperatur von 0° und einem Barometerstand von 760 mm entsprechen aber:

a). 0,8063 g Wasser = 1 Liter Wasserdampf und

b). 1,9712 g Kohlensäureanhydrid = 1 Liter Kohlensäureanhydridgas

mithin die in 50 Liter analysierter Luft gefundenen:

1). 0,3386 g Wasser =
0,8063 : 1 = 0,3386 : x
x = **0,419** Liter Wasserdampf und

2). 0,04041 g Kohlensäureanhydrid =
1,9712 : 1 = 0,04041 : x
x = **0,0205** Liter Kohlensäureanhydridgas

oder in 100 Liter oder Volumina [1])
= 2 . 0,419 = **0,838** Vol. Wasserdampf und
= 2 . 0,0205 = **0,041** Vol. Kohlensäureanhydridgas.

(Siehe auch die Erkl. 554 und 557.)

[1]) Siehe Erkl. 553.

bei der verschiedenartigsten Instrumente bedienen, wie z. B. des Hygrometers nach *Daniell*, des Bifilarhygrometers nach *Klinkerfues*, des Hygrometers nach *Regnault*, des Haarhygrometers nach *Saussure* oder *Herrmann* und *Pfister* u. a. m. Ausführliches hierüber ist in denjenigen Lehrbüchern dieser Encyklopädie gesagt, welche über Physik handeln.

e). Ueber die Verwertung der atmosphärischen Luft im allgemeinen.

Frage 141. Was kann man über die Verwertung der atmosphärischen Luft im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung der atmosphärischen Luft kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

1). Die atmosphärische Luft wird vor allem von Menschen, Tieren und Pflanzen zur Atmung als unentbehrlichstes Erhaltungsmittel gebraucht.

2). In chemischen und mechanischen Prozessen findet die atmosphärische Luft ihrer allgemeinen Verbreitung und der grossen Menge halber, in welcher sie vorhanden ist, eine ausgedehnte und vielfache Verwendung.

3). So benützt man sie zur Steigerung der Verbrennung, welche ohne Zutritt von atmosphärischer Luft bezw. Sauerstoff in der Regel überhaupt nicht stattfinden kann, bezw. zur Erzielung grösserer Hitze, indem man sie mittels Gebläse der Feuerung in grösserer Menge mit Gewalt zuführt [1]).

4). In der Metallurgie [2]) und der chemischen Industrie bedient man sich der atmosphärischen Luft bezw. ihres Sauerstoffgehalts in grossem Massstabe bei den Röst- und Oxydationsprozessen der Erze u. s. w.

5). Die atmosphärische Luft findet ferner ihrer elastischen Eigenschaften und Billigkeit halber eine ausgedehnte Anwendung in der Mechanik [3]), wo sie schon seit den ältesten Zeiten zum Betriebe von Windmühlen aller Art etc. verwendet wird.

6). Als treibende Kraft vertritt sie die Stelle von Wasserdampf in den sog. Heissluftmaschinen, in stark komprimiertem Zustand dient sie bei Torpedos und

Erkl. 558. Da man nunmehr Wege und Mittel gefunden hat, die atmosphärische Luft auf ihren kleinsten Raum, d. h. zu einer Flüssigkeit zusammenzupressen, so ist es höchst wahrscheinlich, dass man sich die atmosphärische Luft in komprimiertem Zustand in der Mechanik noch mehr zu Diensten macht.

[1]) Siehe Antwort der Fragen 116 und 117.
[2]) „ Erkl. 225.
[3]) „ „ 558.

Windbüchsen zum Fortschleudern von Wurfgeschossen, und bei den sog. Sandblasmaschinen wird sie zum Gravieren, Schleifen, Bohren und Schneiden der härtesten Körper, wie Achat, Glas, Stahl und fester Metalle überhaupt, durch starkes Aufblasen von hartem scharfem Sand verwendet.

7). Im sog. pneumatischen Feuerzeug benützt man die atmosphärische Luft, indem man sie in geschlossenem starkem Metallcylinder plötzlich zusammenpresst und dadurch so viel Wärme frei macht, dass ein mit eingepresstes Stück Feuerschwamm sich entzündet.

8). Auch in der Medizin hat man die atmosphärische Luft in komprimiertem Zustand in Anwendung gebracht: bei Asthma, Lungenkatarrh, Keuchhusten, Blutarmut, Kachexie etc., indem man die Kranken in dicht geschlossenen Räumen oder sog. pneumatischen Kammern, worin die Luft zusammengepresst war, atmen liess.

---

f). Ueber Geschichtliches der atmosphärischen Luft im allgemeinen.

Frage 142. Was kann man über die atmosphärische Luft Geschichtliches aussagen?

Antwort. Ueber die atmosphärische Luft kann man folgendes Geschichtliche aussagen:

Die atmosphärische Luft wurde im 6. Jahrhundert von *Anaximenes* für denjenigen Urstoff gehalten, aus welchem alle anderen Körper oder Stoffe durch Verdünnung oder Verdichtung entstanden seien. Auch der berühmte griechische Philosoph *Aristoteles* aus Stagira in Macedonien (geb. 384 v. Chr. und gestorb. 322 v. Chr.) betrachtete noch die atmosphärische Luft in seinem Natursystem, nach welchem es nur die folgenden 4 bezw. 5 Elementarzustände gab, als einfaches Element:

1). Das Feuer für den Zustand der Trockenheit und Hitze;

2). die Luft für den Zustand der Hitze und Feuchtigkeit;

3). das Wasser für den Zustand der Feuchtigkeit und Kälte;

4). die Erde für den Zustand der Kälte und Trockenheit und

Erkl. 559. *Lavoisier* führte die Untersuchung der atmosphärischen Luft in folgender Weise aus:

Einen Glaskolben A, siehe Figur 97, in welchem sich eine abgewogene Menge Quecksilber und ein bekanntes Volumen abgesperrter Luft befand, und dessen Hals in eine lange ʔ förmig gebogene Röhre ausgezogen war, stand durch das Ende der letzteren mit einer mit Einteilung versehenen Glasglocke B in Verbindung, in welcher ein bestimmtes Volumen Luft durch Quecksilber abgeschlossen war. *Lavoisier* erhitzte das Quecksilber in dem Kolben A längere Zeit und bemerkte nun, dass sich auf der Oberfläche desselben dünne rotgelbe Blättchen von Quecksilberoxyd (Hg O) bildeten. Er liess nun nach 14tägigem Erhitzen den Apparat wieder erkalten und fand, dass das Quecksilber in der Glasglocke B gestiegen war, sich also der Luftraum in dem Kolben A bezw. der Glocke B vermindert habe und zwar ungefähr um $^1/_5$. Er brachte nun unter die Glocke B ein brennendes Licht und überzeugte sich durch das Erlöschen desselben, dass das zurückgebliebene Gas Stickstoff sei.

Lavoisier sammelte nun das gebildete Queck-

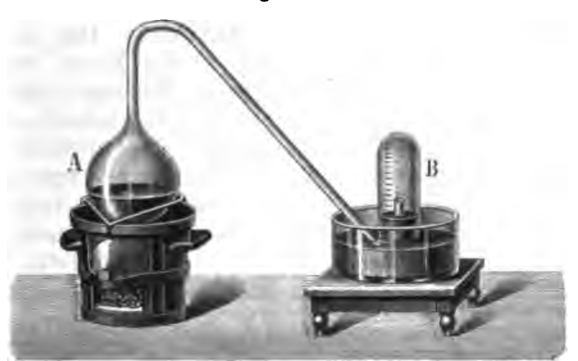
silberoxyd (HgO), zerlegte dasselbe (siehe Experiment 9) und überzeugte sich dann, dass das daraus gewonnene Gas Sauerstoff sei, welchen er bereits kannte, und dass dessen Volumen gleichgross sei wie das bei dem zuerst ausgeführten Experiment verschwundene Luftvolumen. Er mischte dann noch den gewonnenen Sauerstoff mit dem zurückgebliebenen Stickstoff der Glocke B und erzielte daraus ein Gasgemisch, welches der atmosphärischen Luft vollkommen ähnlich war.

5). den Aether des Weltalls als quinta essentia, d. i. = fünfter wesentlicher Bestandteil.

Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde durch die Untersuchungen von *Scheele* und *Lavoisier* [1]) etc. die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft aus Bestandteilen genau bekannt [2]).

[1]) Siehe Antwort der Frage 56.
[2]) „ die Erkl. 559 u. Antw. der Frage 138


Figur 97.



6). Ueber die chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Frage 143. Welche chemische Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind bis jetzt bekannt?

Antwort. Von den chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff ist bis jetzt nur die Verbindung von 1 Atom Stickstoff mit 3 Atomen Wasserstoff, nämlich das sog. Ammoniak oder Stickstofftrihydrür (NH_3) als in freiem Zustand existierend bekannt.

Ausser einer chemischen Verbindung von 1 Atom Stickstoff mit 4 Atomen Wasserstoff, dem sogen. Ammonium (NH_4), die zwar in freiem Zustand noch nicht dargestellt werden konnte, von welcher man aber Verbindungen kennt [1]), gelten ferner noch als hypothetische [2]) Atomgruppen von anderen chemischen Körpern: die Verbindungen von 1 Atom

Erkl. 560. Ueber das Ammonium (NH_4) und seine chemischen Verbindungen wird ausführliches in einem späteren Abschnitt gesagt.

[1]) Siehe Erkl. 560.
[2]) „ „ 156.

Stickstoff mit 2 Atomen Wasserstoff = das Amid (NH_2) und von 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Wasserstoff = das Imid (NH) [1].

[1]) Siehe Erkl. 561.

Erkl. 561. Ueber die hypothetischen Atomgruppen NH_2 = Amid und NH = Imid wird ausführliches in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie gesagt, welches über die organische Chemie handelt.

Ueber das Ammoniak oder das Stickstoffhydrür.

Formel = NH_3. Molekulargewicht = 17.

α). Ueber das Vorkommen des Ammoniaks im allgemeinen.

Frage 144. Wie findet sich das Ammoniak in der Natur vor.

Antwort. Das Ammoniak findet sich in der Natur, wenn auch nicht in grossen Mengen, so doch allgemein verbreitet vor, jedoch nur in gebundenem Zustand und niemals frei.

Als salpeter- und salpetrigsaures Ammonium ist das Ammoniak in geringen Spuren in der atmosphärischen Luft, im Wasser, in bebauter Erde und in allen Thonen und in dem natürlich vorkommenden Eisenoxydhydrat enthalten.

In den Guanolagern von Peru und den Chinoainseln etc. findet sich das Ammoniak als kohlensaures Ammonium in ziemlich reichlichem Masse und bildet einen wichtigen Bestandteil des Guanos.

Als schwefelsaures und Chlor-Ammonium ist es den Dämpfen, welche den Kratern der Vulkane und der Fumarolen oder Suffioni [1]) entsteigen, beigemischt.

Das Ammoniak findet sich ferner vor in den Fäulnis- und Verwesungsprodukten aller stickstoffhaltigen organischen Körper [2]).

[1]) Siehe Erkl. 562. | [2]) Siehe Erkl. 563.

Erkl. 562. Unter Fumaroli oder Suffioni (ital.) versteht man insbesondere jene natürlichen Gasquellen, welche in den sumpfigen Landstrichen, den sog. Maremmen, der Provinzen Pisa und Grosseto (vormals Toscana) in Italien aus Erdspalten emporsteigen und hauptsächlich aus Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäureanhydrid, Chlorammonium und Schwefelwasserstoff bestehen und eine hohe Temperatur besitzen. Die bedeutendsten Fumarolen sind diejenigen des Monte Cerboli, Monte rotondo zu Castel nuovo, Sasso, Serrazano, Lago etc. etc.

Erkl. 563. Geringe Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak bilden sich sozusagen bei jeder Verbrennung. Auch bei der Verdunstung von Wasser werden unbedeutende Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak wie folgt gebildet: $N_2 + 2H_2O = NH_4 . NO_2$ = salpetrigsaures Ammoniak.

β). Ueber die Bildung des Ammoniaks im allgemeinen.

Frage 145. Welches sind die hauptsächlichsten Bildungsweisen des Ammoniaks?

Antwort. Die hauptsächlichsten Bildungsweisen des Ammoniaks sind unter anderen folgende:

1). Die Bildung durch chemische Verbindung der elementaren Bestandteile Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe stiller elektrischer Entladungen [1]);

2). die Bildung durch chemische Verbin-

[1]) Siehe Experiment 68.

dung der elementaren Bestandteile Stickstoff und Wasserstoff in statu nascendi [1]; 3). die Bildung durch Reduktion [2] salpetersaurer Salze in alkalischer Lösung mittels nascenten Wasserstoffs [3] und 4). die Bildung durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper für sich allein oder unter Mitwirkung ätzender Alkalien oder Kalk [4].

Erkl. 564. Ueber die Bildung von Ammoniak durch Ueberleiten eines Gemisches von Stickoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm oder glühendes Eisenoxyd wird in einem späteren Abschnitt ausführliches gesagt.

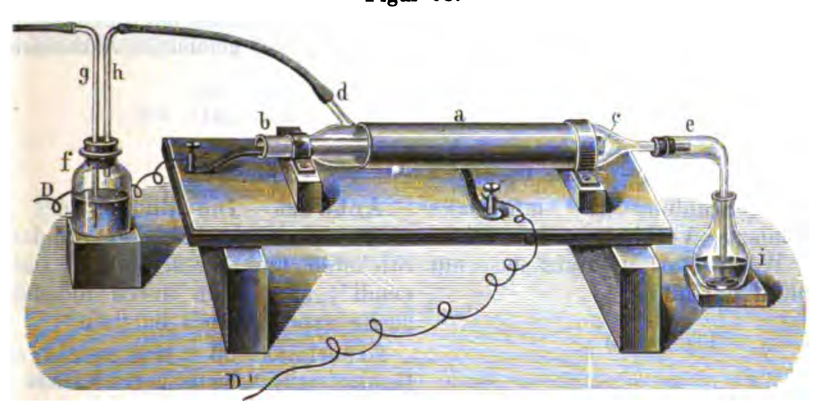
---

[1]) Siehe die Experimente 69, 70 und 71.
[2]) „ Antwort der Frage 121.
[3]) „ Experiment 72.
[4]) „ die Experimente 73 u. 74 und die Erkl. 563 u. 564.

Frage 146. In welcher Weise kann man die chemische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak mittels stiller elektrischer Entladungen experimentell darthun?

Antwort. Die chemische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak mittels stiller elektrischer Entladungen kann man wie folgt experimentell darthun:

Figur 98.



Experiment 68. Von dem durch die Figur 98 dargestellten Apparat, welcher wegen seiner Benützung zur Ozondarstellung Ozonisator benannt ist [1], fülle man die Flasche f $^1/_3$ voll mit Aetzkaliumlösung [2] und die Flasche j $^1/_3$ voll mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure [3]. Hierauf verbinde man den Gummischlauch der Röhre g mit einem Gasometer, welcher mit einem Gemisch von ungefähr 3 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Stickstoff gefüllt ist [4] und

Erkl. 565. Die Aetzkaliumlösung (KOH) in der Flasche f, siehe Figur 98, hat bei dem Experiment 68 nur den Zweck, zu verhindern, dass das gebildete Ammoniak in den Gasometer diffundiert.

Erkl. 566. Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff mittels stiller elektrischer Entladungen verzögert sich und hört schliesslich fast vollständig auf, wenn nicht für fortwährende Entfernung des gebildeten Ammoniaks gesorgt wird. Letzteres wird nun dadurch erzielt, dass man, wie in nebenstehendem Experiment 68 angegeben ist, das entstandene Ammoniak durch ein Gemisch von 1 Gewichts-

---

[1]) Siehe Erkl. 254.
[2]) „ „ 565.
[3]) „ „ 566.
[4]) „ „ 567.

teil Chlorwasserstoffsäure und 6 Gewichtsteilen Wasser, welches sich in der Flasche j befindet, wie folgt absorbieren lässt:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ (Chlorammonium).}$$

Erkl. 567. Zur Herstellung des zu nebenstehendem Experiment 68 erforderlichen Gasgemisches von 1 Volumen Wasserstoff und 3 Volumen Stickstoff genügt es, die in den Gasometer eingeleiteten Mengen der einzelnen Gase mit blossem Auge an der Wasserstandsröhre zu taxieren, da es auf ein genaues Mischungsverhältnis nicht ankommt (siehe Erkl. 231 und Antwort der Frage 17).

Erkl. 568. Die durch das Experiment 68 gezeigte Bildungsweise des Ammoniaks aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff mittels elektrischer Entladungen ist nicht geeignet, grössere Mengen Ammoniak zu gewinnen und findet daher in der Technik keine Anwendung.

die Leitungsdrähte D und D_1 mit den Konduktoren einer Elektrisiermaschine[1]), wie in dem Experiment 26 bereits gezeigt ist.

Setzt man alsdann die Elektrisiermaschine in Betrieb und lässt man gleichzeitig aus dem Gasometer einen langsamen Strom von Stickstoff und Wasserstoff durch den Apparat hindurchgehen, so bewirken die fortdauernden stillen elektrischen Entladungen zwischen der Röhre a und b die chemische Verbindung von hindurchpassierendem Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak. Es enthält das bei e austretende Gas erhebliche Mengen Ammoniak, welches von der Chlorwasserstoffsäure der Flasche j absorbiert und wie folgt zu Clorammonium verbunden wird:

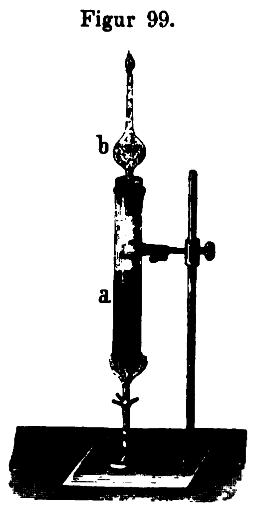
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Entfernt man die Röhre e bezw. die Flasche j des Apparats und hält dann an die Ausströmungsöffnung bei e einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab oder ein Stück durch Säure gerötetes Lackmuspapier oder ein Stück Curcumapapier, so zeigen die Nebelbildung am Glasstab bezw. das Blauwerden des roten Lackmuspapiers und das Braunwerden des Curcumapapiers die Gegenwart des gebildeten Ammoniaks an[2]).

[1]) Siehe Erkl. 253.
[2]) „ auch Erkl. 568.

Frage 147. Mittels welcher Versuche kann man die Bildung des Ammoniaks durch chemische Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff in statu nascendi experimentell darthun?

Figur 99.



Antwort. Die Bildung des Ammoniaks durch chemische Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff in statu nascendi[1]) kann man durch folgende Versuche experimentell darthun:

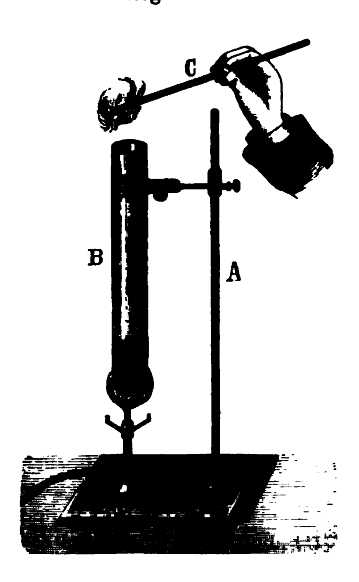
Experiment 69. Man mische circa 20 Gewichtsteile salpetersaures Kalium (KNO_3) und 1 Gewichtsteil Eisenfeile durch Zerreiben in einem Mörser und erhitze das Gemenge in einem Reagenscylinder. Es entwickelt sich dann, der folgenden chemischen Gleichung entsprechend, Stickstoff, was man daran erkennt, dass ein in den Reagenscylinder gebrachter brennender Holzspan sofort erlischt[2]):

$$\underset{\text{Salpetersaures Kalium (Salpeter)}}{6KNO_3} + \underset{\text{Eisen}}{10Fe} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{5Fe_2O_3} + \underset{\text{Kaliumoxyd}}{3K_2O} + \underset{\text{Stickstoff}}{6N}$$

Experiment 70. Man stelle nun ein zweites Gemenge aus circa 20 Gewichtsteilen Eisenfeile und 1 Gewichtsteil zerriebenem

[1]) Siehe Erkl. 569.
[2]) „ Experiment 64.

Figur 100.



Aetzkalium (KOH) dar und schütte dasselbe in einen andern Reagenscylinder, auf welchen eine mit Baumwolle[1]) gefüllte und oben in eine Spitze ausgezogene Kugelröhre mittels durchbohrten Korks aufgesetzt ist, siehe Figur 99.

Erhitzt man dann das Gemenge von Kaliumhydroxyd und Eisenpulver in dem Reagenscylinder a, siehe Figur 99, so strömt aus der Kugelröhre b ein Gas, welches durch seine Entzündbarkeit als Wasserstoff erkannt wird und sich, wie folgende chemische Gleichung darstellt, aus dem erhitzten Gemisch von Aetzkalium und Eisenfeile gebildet hat:

$$6\,KOH + 2\,Fe = Fe_2O_3 + 3\,K_2O + 6\,H$$

6 KOH	2 Fe	Fe_2O_3	$3\,K_2O$	6 H
Aetzkalium (Kaliumhydroxyd)	Eisen	Eisenoxyd	Kaliumoxyd	Wasserstoff

Experiment 71. Man vereinige hierauf von den zu den Experimenten 69 und 70 verwendeten Gemengen 1 Gewichtsteil des ersteren mit 3 Gewichtsteilen des letzteren durch Zerreiben in einem Mörser und bringe diese dritte Mischung, welche jetzt salpetersaures Kalium, Eisen und Kaliumhydroxyd enthält, in den an dem Stativ A befestigten Reagenscylinder B, siehe Figur 100.

Erhitzt man jetzt diese Masse mittels einer Gas- oder Spirituslampe, so entwickelt sich weder reiner Stickstoff noch Wasserstoff, sondern Ammoniak, indem sich Stickstoff und Wasserstoff in statu nascendi, wie folgende chemische Gleichung darstellt, miteinander verbinden:

$$6\,KNO_2 + 10\,Fe = 5\,Fe_2O_3 + 3\,K_2O + 6\,N$$
Salpetersaures Kalium, Eisen, Eisenoxyd, Kaliumoxyd, Stickstoff

$$18\,KOH + 6\,Fe = 3\,Fe_2O_3 + 9\,K_2O + 18\,H$$
Kaliumhydroxyd, Wasserstoff

$$6\,N + 18\,H = 6\,NH_3$$
Ammoniak

Hält man alsdann einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab oder ein Stück feuchtes gerötetes Lackmuspapier über die Mündung des Reagenscylinders B, so bilden sich, wie in der Figur 100 dargestellt ist, um den Glasstab C dichte Nebel, während das rote Lackmuspapier sich sofort bläut, was beweist, dass das entwickelte Gas Ammoniak ist[2]).

[1]) Siehe die Erkl. 327 und 328.
[2]) „ Erkl. 570.

Erkl. 569. Manche Körper zeigen, wenn sie miteinander in Berührung gebracht werden, keine chemische Verwandtschaft, keine Anziehung oder Affinität zu einander. Es ist dieses aber in hohem Grad und häufig nur dann der Fall, wenn sich diese Körper in dem Moment, in welchem sie aus chemischen Verbindungen ausgeschieden oder frei gemacht werden, berühren (siehe die Erkl. 489 und 490). In nebenstehendem Experiment 71 werden nun Stickstoff und Wasserstoff gleichzeitig entwickelt. Es kommen daher die Atome, bevor sie unter sich zu Stickstoff- und Wasserstoffmolekulen zusammengetreten sind, in statu nascendi, d. i. im Entstehungsmoment oder Entstehungszustand, miteinander in Berührung und verbinden sich zu Ammoniak.

Erkl. 570. Die Bildung von starken Nebeln an einem mit Chlorwasserstoff- oder Salpeter-

säure befeuchteten Glasstab, sowie die Bläuung eines mit Säure geröteten Stücks feuchten Lackmuspapiers durch ein entwickeltes Gas gelten als sichere Beweise dafür, dass das betreffende Gas Ammoniak enthält. Die Nebel, welche durch die Berührung bezw. Verbindung der an dem Glasstab verdampfenden Säure mit dem entwickelten Ammoniak wie folgt gebildet werden, bestehen mithin aus Ammoniaksalz:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ (Chlorammonium).}$$

Die Wiederherstellung der ursprünglich blauen und durch Säure geröteten Farbe des Lackmuspapiers ist eine Folge der Neutralisation der Säure, welche durch das entwickelte Ammoniak bewirkt wird (siehe Erkl. 462).

Frage 148. Wie kann man die Ammoniakbildung durch Reduktion salpetersaurer Salze in alkalischer Lösung mittels nascenten Wasserstoffs durch ein Experiment ausführen?

Antwort. Die Ammoniakbildung durch Reduktion salpetersaurer Salze in alkalischer Lösung mittels nascenten Wasserstoffs kann man durch folgendes Experiment ausführen:

Experiment 72. In einem Reagenscylinder, siehe Figur 100, vermische man etwa 2 Gewichtsteile salpetersaures Natrium ($NaNO_3$) mit 5 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd ($NaOH$) und 5 Gewichtsteilen Zinkstaub (Zn) [1]) und füge dem so erhaltenen Gemenge etwa 15 Gewichtsteile Wasser hinzu und erwärme das Ganze.

Es entsteht dann durch die Einwirkung von Zink auf Natriumhydroxyd, wie folgende chemische Gleichung darthut, ausser Zinkoxydnatrium ($Zn(NaO)_2$) nascenter Wasserstoff:

$$Zn + 2\,NaOH = Zn(NaO)_2 + 2\,H$$

welcher sich zum Teil mit dem Sauerstoff des salpetersauren Natriums zu Wasser vereinigt und dadurch das salpetersaure Natrium reduziert und zum Zerfall bringt, und zum Teil sich mit dem infolgedessen freigewordenen Stickstoff zu Ammoniak wie folgt verbindet:

$$\underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{NaNO_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{7\,NaOH} + \underset{\text{Zink}}{4\,Zn} = \underset{\text{Zinkoxydnatrium}}{4\,Zn(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

Das entwickelte Ammoniak erkennt man, wie in dem Experiment 71 bereits erwähnt ist, daran, dass über der Oeffnung des Reagenscylinders Chlorwasserstoffsäure Nebel hervorruft und rotes Lackmuspapier gebläut wird [2]).

[1]) Siehe Erkl. 571.
[2]) „ Erkl. 572.

Erkl. 571. Die chemische Reaktion geht bei weitem energischer von statten, wenn man dem Zinkpulver etwas feine Eisenfeile hinzufügt. Es bilden dann Zink, Eisen und Natriumhydroxyd eine sogen. galvanische Kette. Verwendet man aber statt Zink Aluminiumschnitzel, so nimmt die Zersetzung einen besonders stürmischen Verlauf (siehe die Erkl. 315 und 316).

Erkl. 572. Besonders interessant ist die Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure durch Reduktion derselben mittels nascierenden Wasserstoffs. Bringt man Zink mit Salpetersäure zusammen, so bildet sich salpetersaures Zink und Wasserstoff wird frei:

$$\underset{\text{Zink}}{4\,Zn} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Zink}}{4\,Zn(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{8\,H}$$

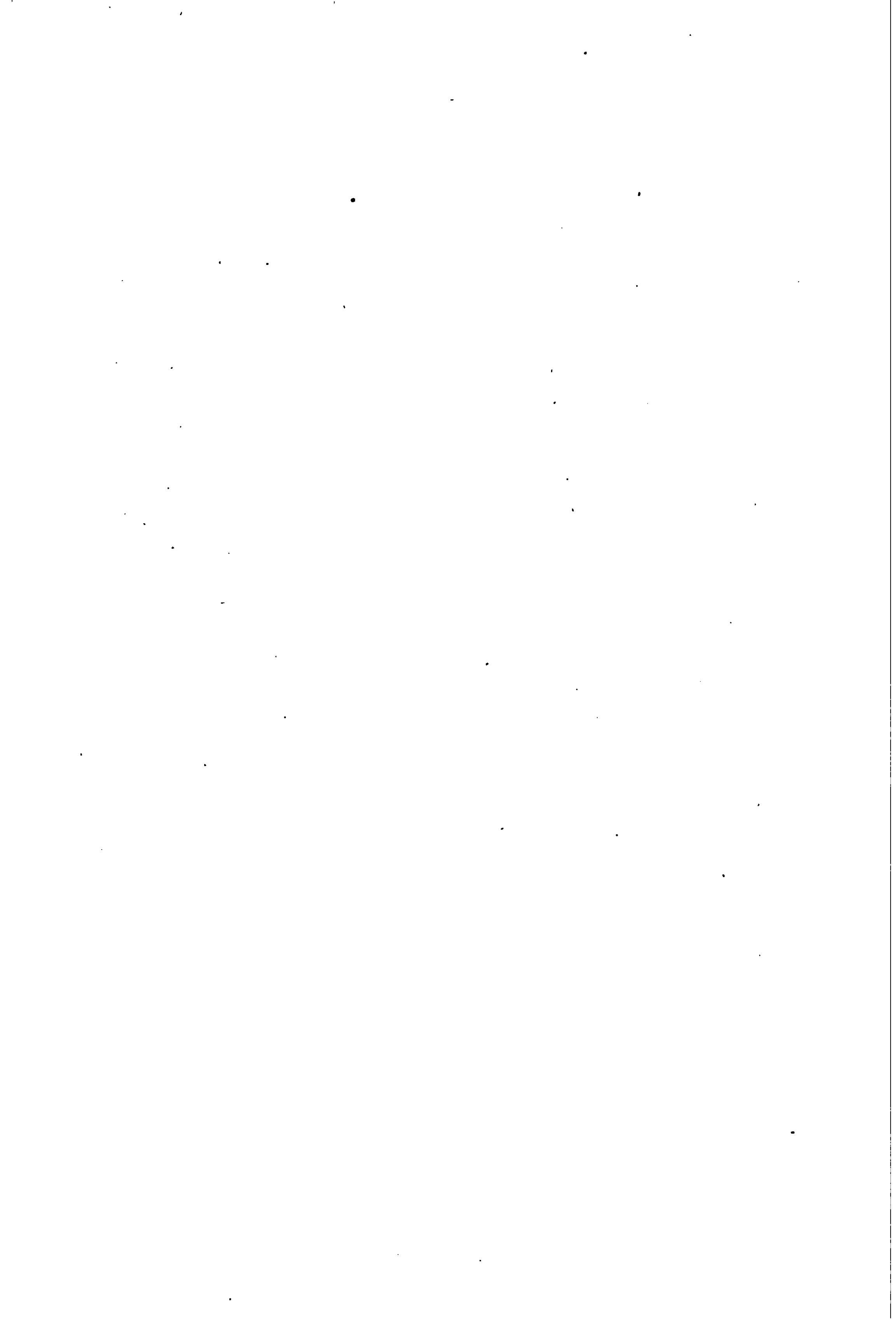
$$8\,H + HNO_3 = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Das gebildete Ammoniak verbindet sich aber wieder mit überschüssiger Salpetersäure zu salpetersaurem Ammonium, aus welchem es sich wieder mittels Natriumhydroxyd freimachen lässt:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 \text{ (salpetersaures Ammonium)}$$

$$NH_4NO_3 + NaOH = NaNO_3 + NH_3 + H_2O$$

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

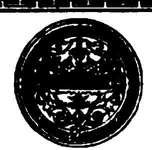


310. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 303. — Seite 177—192.
Mit 15 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 303. — Seite 177—192. Mit 15 Figuren.

Inhalt:

Elementar- oder Experimental-Chemie. — Ueber die Bildung des Ammoniaks im allgemeinen (Fortsetzung). — Ueber die Darstellung oder die Gewinnung des reinen Ammoniaks im allgemeinen. — Ueber die Eigenschaften des Ammoniaks im allgemeinen.

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle** Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — **nach** besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Frage 149. In welcher Weise kann man die Bildung von Ammoniak durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper experimentell darthun?

Antwort. Die Bildung von Ammoniak durch trockene Destillation[1]) stickstoffhaltiger organischer Körper kann man wie folgt experimentell darthun:

Experiment 73. Man bringe in ein geräumiges Reagensröhrchen, siehe Figur 100, kleinzerschnittene Hornspäne, Lederabfälle oder Rosshaare und erhitze dieselben so lange, bis sich Dämpfe entwickeln. Hält man dann an die Oeffnung des Reagensröhrchens ein Stück feuchtes rotes Lackmuspapier oder, wie bei dem Experiment 71 angegeben und in der Figur 100 dargestellt ist, einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, so zeigen das Blauwerden des Lackmuspapiers und das Auftreten starker Nebel die stattgehabte Ammoniakentwickelung aus der erhitzten organischen Substanz an.

Erkl. 573. Unter trockener Destillation versteht man im allgemeinen die Zersetzung organischer Substanzen durch Hitze bei Abschluss der Luft in geeigneten sogen. Destillationsgefässen. Dieselbe lässt sich aber auch, wie bei Experiment 73 gezeigt ist, in kleinerem Massstab in röhrenförmigen Gefässen ausführen, welche lang genug sind, um die Berührung der Flamme mit den entwickelten Gasen, bezw. ein Entzünden derselben zu verhindern.

[1]) Siehe Erkl. 573.

Frage 150. Mittels welchen Experiments kann man die Bildung von Ammoniak durch trockene Destillation organischer Körper unter Mitwirkung von Aetzkalk oder ätzender Alkalien zeigen?

Antwort. Die Bildung von Ammoniak durch trockene Destillation organischer Körper unter Mitwirkung von Aetzkalk oder ätzender Alkalien kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 74. Man schütte in einen Reagenscylinder eine Messerspitze voll Harnsäure[1]) und erhitze dieselbe, während man ein feuchtes Stück rotes Lackmuspapier an die Oeffnung des Reagenscylinders hält. Es verkohlt dann die Harnsäure wohl, allein die entwickelten Dämpfe enthalten kein Ammoniak, denn das rote Lackmuspapier wird von denselben weder gebläut noch irgendwie anders in der Farbe verändert.

Man mische dann von derselben Harnsäure eine Messerspitze voll mit gleichviel trockenem gelöschtem Kalk[2]), erhitze dieses Gemenge wie zuvor und bringe ein feuchtes Stück rotes Lackmuspapier und einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab an die Oeffnung der Reagensröhre. Das Lackmuspapier wird dann sofort gebläut und an dem Glasstab treten deutliche

Erkl. 574. Die Harnsäure ($C_5H_4N_4O_3$) findet sich in dem Harn der Menschen, der fleischfressenden Tiere, der Vögel und in den Exkrementen der Schlangen etc. Ausführliches über dieselbe wird in demjenigen Teil dieses Lehrbuchs gesagt, welcher über die „organische Chemie" handelt.

Erkl. 575. Statt Aetzkalk kann man auch Natrium- oder Kaliumhydroxyd und statt Harnsäure auch andere stickstoffreiche organische Stoffe, wie z. B. Schlangenexkremente, Guano etc. verwenden (siehe die Antworten der folgenden Fragen).

[1]) Siehe Erkl. 574.
[2]) „ „ 575.

Nebel auf, welches beweist, dass sich aus der Harnsäure unter Mitwirkung von Aetzkalk infolge trockener Destillation Ammoniak gebildet hat.

γ). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des reinen Ammoniaks im allgemeinen.

Frage 151. Wie kann man reines Ammoniak am einfachsten darstellen oder gewinnen?

Antwort. Reines Ammoniak kann man unter anderem am einfachsten darstellen oder gewinnen:

1). Durch Austreiben des Ammoniaks aus seiner wässerigen Lösung, dem sogen. Salmiakgeist, mittels Wärme (siehe Experiment 75); und

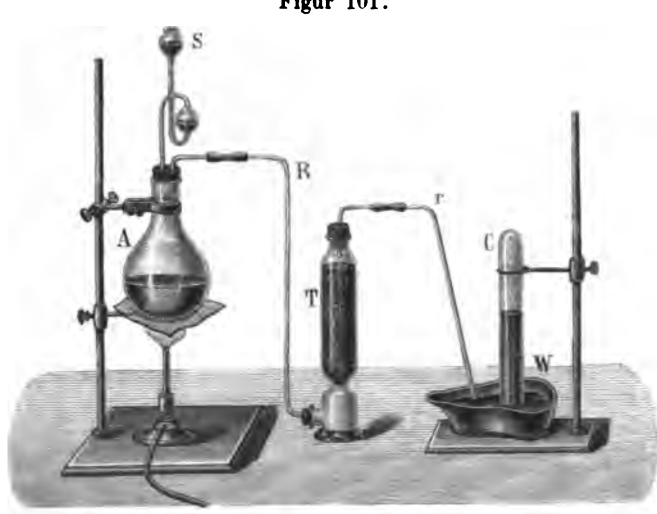
2). durch Zersetzen von sog. Ammoniaksalzen mittels stärkerer Basen, wie Aetzkalk und ätzender Alkalien (siehe Experiment 76).

Frage 152. Worin besteht das Verfahren der Ammoniakgewinnung aus sog. Salmiakgeist?

Antwort. Das Verfahren der Ammoniakgewinnung aus sog. Salmiakgeist besteht in folgendem:

Experiment 75. Man fülle den Glaskolben A, welcher, wie die Figur 101 zeigt, an einem Stativ befestigt und durch ein Drahtnetz geschützt ist, etwa zur Hälfte voll mit konzentrierter käuflicher Ammoniaklösung, sog. Salmiakgeist, und verschliesse den Glaskolben mit einem doppelt durchbohrten Kork, worin die mit etwas Quecksilber versehene Sicherheitsröhre S und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingesteckt sind. Den Trockenapparat T, ein sog. Trockenturm, siehe Figur 101, in dessen Einschnürung etwas Baumwolle gelegt ist[1], fülle man mit Stückchen gebrannten Kalks[2] und die pneumatische Wanne W bezw. den Auffangcylinder C mit Quecksilber[3]). Hierauf verbinde man mittels durchbohrter Korke, Gummischlauchstücken und der gebogenen

Figur 101.



Erkl. 576. Die in die Einschnürung des Trockenapparats T gelegte Baumwolle, siehe Figur 101, hat den Zweck, das Herabfallen von Kalkstückchen zu verhindern. Es sammeln sich nämlich in dem unteren leeren Raum des Trockenturms T die mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen, mit welchen der hereingekommene

[1]) Siehe Erkl. 576.
[2]) „ „ 577.
[3]) „ „ 578.

Kalk bald zu einer undurchdringlichen Masse zerfallen und dann die Gaszuleitung verstopfen würde.

Erkl. 577. Bei der Ausführung des nebenstehenden Experiments 75 können zum Trocknen des Ammoniakgases weder Chlorcalcium noch konzentrierte Schwefelsäure angewendet werden, indem beide Körper unter Zersetzung Ammoniakgas absorbieren. Die Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Trockenmittel würde sogar unbedingt zu einer gefährlichen Explosion führen.

Erkl. 578. Das Ammoniakgas kann man in dem Experiment 75 nicht über Wasser auffangen, indem es von demselben in hohem Masse gelöst wird, was bei dem Quecksilber nicht der Fall ist (siehe die Experimente 86 und 87).

Glasröhren R und r den Glaskolben A mit dem Trockenapparat T und letzteren wiederum mit dem an einem Stativ befestigten Auffangcylinder C.

Erwärmt man alsdann die Ammoniaklösung in dem Glaskolben A gelinde, so entwickelt sich infolgedessen Ammoniakgas, welches auf dem Weg R T r aus dem Apparat entweicht. Setzt man nun, nachdem die Ammoniakentwickelung einige Zeit gedauert hat, so dass die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, den Auffangcylinder C auf, so gewinnt man reines trockenes Ammoniak, indem etwa mitgerissene Flüssigkeit in dem unteren leeren Teil des Trockenturms T zurückbleibt und der Rest von Feuchtigkeit durch den Aetzkalk desselben absorbiert wird.

Frage 153. Mit welchem Versuch kann man die Ammoniakdarstellung durch Zersetzung von Ammoniaksalzen mittels Aetzkalk experimentell zeigen?

Antwort. Die Ammoniakdarstellung durch Zersetzung von Ammoniaksalzen mittels Aetzkalk kann man durch folgenden Versuch experimentell zeigen:

Figur 102.



Erkl. 579. Die Absorption des Ammoniaks durch Wasser, welche unter Wärmeentwickelung erfolgt, nimmt in dem Masse zu, als das Wasser abgekühlt wird. Es wird daher bei nebenstehendem Experiment 76 die Sättigung des Wassers mit Ammoniak in dem Glasgefäss C, siehe Figur 102, durch das Kühlwasser in D bedeutend beschleunigt.

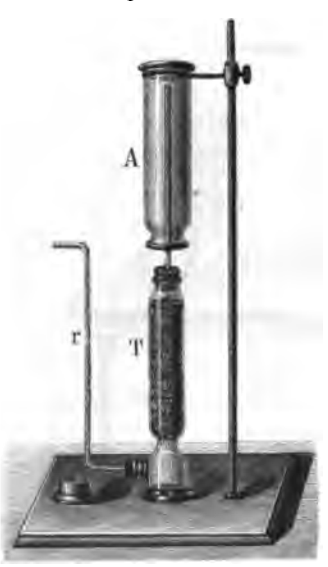
Experiment 76. Man fülle den geräumigen Glaskolben A, siehe Figur 102, mit einem Gemenge von gleichen Teilen käuflichem Chlorammonium (sog. Salmiak) und Aetzkalk zur Hälfte voll und füge dieser Mischung soviel Wasser hinzu, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. Alsdann

Erkl. 580. Eine sogen. Sandkapelle ist ein aus starkem Eisenblech gefertigter halbkugelförmiger Ofeneinsatz, welcher zum Einlegen des Retortenhalses an der Seite einen halbkreisförmigen Einschnitt hat und mit Sand gefüllt ist, siehe Figur 102. Sowohl die Form als auch der eingefüllte Sand der Kapelle gestatten eine gleichmässige Erwärmung der eingesetzten Glaskolben und Retorten, so dass dieselben nicht so leicht zerspringen (siehe Erkl. 581).

Erkl. 581. Das Wort „Kapelle" kommt von dem nlatein. „capellum" = das Gehäuse und bezeichnet hier ein kuppelförmiges Metallgehäuse.

Erkl. 582a. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 76 achte man darauf, dass die Leitungsröhre R sich nicht durch verflüchtigtes Chlorammonium verstopft.

Figur 103.



schliesse man den Glaskolben A mit durchbohrtem Kork, setze die mit etwas Quecksilber geschlossene Sicherheitsröhre S ein und verbinde dann, wie in der Figur 102 gezeigt ist, mittels der Glasröhre R den sog. Entwickeler A mit der dreifach tubulierten, mit der Sicherheitsröhre s und etwas Wasser versehenen Waschflasche B und letztere wiederum durch die Verbindungsröhre r mit dem Absorptionsgefäss C. Das letztere ist zur Absorption des entwickelten Ammoniaks mit Wasser gefüllt und steht in dem Becherglas D, worin sich Kühlwasser befindet[1]).

Erwärmt man nun gelinde das breiige Gemisch von Chlorammonium und Aetzkalk, wie in der Figur 102 dargestellt ist, in der sog. Sandkapelle[2]) eines Ofens oder über einer Gasflamme[3]), siehe Figur 101, so zersetzen sich das Chlorammonium und der Aetzkalk, und Ammoniak wird frei, indem sich wie folgt Chlorcalcium und Wasser bilden:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

Chlorammonium (Salmiak)	Calcium-hydroxyd (Aetzkalk)	Calcium-chlorid (Chlorcalcium)	Wasser	Ammoniak

Es entweicht das entbundene Ammoniak und passiert zuerst die Leitungsröhre R, dann die Waschflasche B, in welcher das darin befindliche Wasser mitgerissene Kalk- und Chlorammoniumteilchen zurückhält und gelangt schliesslich durch die Leitungsröhre r nach dem Wasser des Cylinders C, von welchem es begierig aufgelöst oder absorbiert wird.

Will man nun das Ammoniak nicht als wässerige Lösung oder sogen. Salmiakgeist, sondern als trockenes reines Gas gewinnen, so nehme man die Leitungsröhre r an der Gummischlauchverbindung auseinander und entferne von dem Apparat, siehe Figur 102, das Becherglas D mit dem Absorptionsgefäss C und dem abgetrennten Teil der Leitungsröhre r und setze an deren Stelle den sog. Trockenturm T, siehe Figur 103, welcher mit einer geraden Ausströmungsröhre versehen ist. Hängt man nun an einem Stativ den Glascylinder A, wie in der Figur 103 gezeigt ist, über der Ausströmungsöffnung des Trockenturms T auf, so füllt sich der Auffangcylinder A, nachdem alle atmosphärische Luft daraus verdrängt ist, mit reinem trockenem Ammoniak.

---

1) Siehe Erkl. 579.
2) „ „ 580.
3) „ „ 582a.

δ). Ueber die Eigenschaften des Ammoniaks im allgemeinen.

Frage 154. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Ammoniaks?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Ammoniaks sind folgende:

1). Das Ammoniak, welches aus 82,39 % Stickstoff und 17,61 % Wasserstoff besteht, ist ein farbloses Gas und hat ein Volumengewicht von 8,5 auf Wasserstoff = 1 und von 0,5893 auf Luft = 1 bezogen [1]).

2). Es riecht stechend scharf, reizt zu Thränen und wirkt, konzentriert und in grösseren Mengen eingeatmet, erstickend.

3). Das Ammoniak bildet, mit sauren Dämpfen in Berührung gebracht, dichte Nebel, reagiert alkalisch, färbt daher rotes Lackmuspapier blau, Curcumapapier braun und mit blauem Veilchenblütensaft, Rotrüben- oder Rotkrautbrühe gefärbtes Papier grün und neutralisiert Säuren.

4). Das Ammoniak verdichtet sich unter gewöhnlichem Luftdruck bei einer Temperatur von — 40° C. und unter einem Druck von 6½ Atmosphären bei einer Temperatur von + 10° C. zu einer farblosen leicht beweglichen und stark lichtbrechenden Flüssigkeit [2]) von 0,6234 spezifischem Gewicht, welche bei einer Kälte von — 80° C. zu einer weissen kristallinischen Masse erstarrt und beim Verdunsten grosse Kälte erzeugt [3]).

5). Für sich allein und ohne anderweitige Wärmezufuhr ist das Ammoniak nicht brennbar und erlöschen brennende Körper in reinem Ammoniak [4]). In unvermischtem Sauerstoff verbrennt es ohne äussere Wärmezufuhr mit grünlichgelber Flamme zu Stickstoff und Wasser, und mit Sauerstoff vermengt unter schwacher Verpuffung.

6). Wird Ammoniak durch glühende Röhren geleitet oder dem elektrischen Funkenstrom ausgesetzt, so zerfällt es in Stickstoff und Wasserstoff. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemischt,

[1]) Siehe Erkl. 582b.
[2]) „ Experiment 77.
[3]) „ „ 78.
[4]) „ die Experimente 79—83.

Erkl. 582b. Bei einer Temperatur von 0° und einem Barometerdruck von 766 mm wiegen 1000 kcm (1 l) Ammoniakgas = 0,7707 g.

Erkl. 582c. Es löst bei einem Barometerdruck von 760 mm

1 Volumen Wasser

bei 0° =	1049,6	Vol. Ammoniakgas,
„ 4° =	941,9	„ „
„ 10° =	812,8	„ „
„ 15° =	727,2	„ „
„ 20° =	654,0	„ „

oder

1 Gramm Wasser

bei 0° =	0,875	g Ammoniakgas,
„ 4° =	0,792	„ „
„ 10° =	0,679	„ „
„ 16° =	0,582	„ „
„ 20° =	0,526	„ „

oxydiert es sich bei der Berührung mit erhitztem Platinschwamm, platiniertem Asbest oder metallischem Platin zu Salpetrigsäure-Anhydrid, Salpetersäure und Wasser [1]).

7). Von Wasser, Alkohol, Aether und Holzkohle etc. wird das Ammoniak in grösserer Menge und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung begierig absorbiert. Bei einer Temperatur von 0° werden von 1 kcm Wasser = 0,875 g oder 1049,6 Volumen Ammoniak gelöst [2]).

8). Die wässerigen Lösungen des Ammoniaks zeigen den gleichen Geruch wie das reine Gas und verhalten sich diesem auch in chemischer Hinsicht vollkommen ähnlich. Sie schmecken ätzend laugenhaft, reagieren basisch, wirken in grösserer Menge verschluckt tödlich [3]), erzeugen in stark konzentriertem Zustand auf der Haut Blasen und scheiden beim Erwärmen das Ammoniak unverändert wieder gasförmig aus.

Erkl. 583. Bei einem erwachsenen Menschen, welcher 45 g 10prozentige Ammoniaklösung (Salmiakgeist) verschluckt hatte, trat nach 32 Stunden trotz aller Gegenmittel der Tod ein.

[1]) Siehe die Experimente 84 und 85.
[2]) „ Erkl. 582c und die Experim. 86—89.
[3]) „ „ 583.

Frage 155. In welcher Weise kann man die Verflüssigung des Ammoniaks durch Druck und Kälte experimentell ausführen?

Antwort. Die Verflüssigung des Ammoniaks durch Druck und Kälte kann man auf folgende Weise experimentell ausführen:

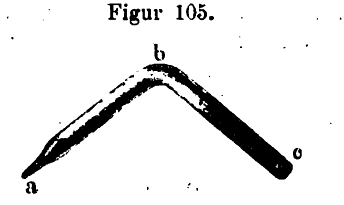
Figur 104.

NH3 — Ag.Cl. — NH3.

Experiment 77. Man fülle, siehe Figur 104, eine etwa 3 cm weite und 20 cm lange Glasröhre mit vollkommen getrocknetem Chlorsilber (AgCl) [1]) und stelle durch wagrechtes Aufklopfen zwischen Röhrenwand und Chlorsilber einen engen Kanal her. Hierauf befestige man, wie in der Figur 104 gezeigt ist, an die Enden der Röhre Gummischläuche, von welchen der eine mit der Leitungsröhre r des durch die Figur 101 dargestellten Ammoniakentwickelers und der andere mit einem Abzug verbunden ist.

Alsdann leite man $^1/_4$ Stunde lang Ammoniakgas, welches durch Erwärmen kon-

Figur 105.



[1]) Siehe Erkl. 584.

Erkl. 584. Das zu dem Experiment 77 erforderliche Chlorsilber kann man sich wie folgt darstellen:

Man löse in einem geräumigen Becherglas 17 g salpetersaures Silber (Höllenstein) in circa 150 kcm Wasser und schütte zu der so erhaltenen Silberlösung so lange Kochsalzlösung (Chlornatrium), als noch Niederschlag erfolgt. Hierauf erwärme man ein wenig die erhaltene milchige Flüssigkeit, damit sich dieselbe besser absetzt. Nun giesse man den klaren Teil der Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, bringe den letzteren auf ein Filter und befreie ihn durch wiederholtes Aufgiessen von destilliertem Wasser von anhängenden Salzteilen (siehe Erkl. 467 und die Figuren 79 bis 81). Das so gewonnene Chlorsilber befreie man noch durch Pressen zwischen Fliesspapier von der grössten Menge anhängender Feuchtigkeit und trockne es schliesslich unter Abschluss von Licht, indem es sich sonst bald dunkel färbt. Man erhält dann, wie aus nachfolgender Umsetzungsgleichung ersichtlich ist, den Molekulargewichtsmengen der verwendeten Körper entsprechend (siehe die Antworten der Fragen 23, 27 und 28 und die Atomgewichte der Tabelle K) aus 17 g salpetersaurem Silber = 14,35 g Chlorsilber:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

$AgNO_3$	$NaCl$	$AgCl$	$NaNO_3$
Salpetersaures Silber	Chlornatrium (Kochsalz)	Chlorsilber	Salpetersaures Natrium
170	58,5	143,5	85,0

Erkl. 585. Das Chlorsilber hat die Eigenschaft, gegen 18 % Ammoniak zu absorbieren und mit demselben, wie folgende Gleichung darstellt, Chlorsilber-Ammoniak zu bilden:

$$2\,AgCl + 3\,NH_3 = 2\,AgCl, 3\,NH_3$$

Chlorsilber Ammoniak Chlorsilber-Ammoniak

Erkl. 586. Es ist bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 77 immerhin ratsam, sich durch ein vorgestelltes Blech oder übergedecktes Tuch zu schützen, da ein Zerspringen der Röhre während des Erwärmens vorkommen kann.

Erkl. 587. Die in einem Kreislauf vor sich gehenden chemischen Prozesse bei Experiment 77 werden durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$2\,AgCl, 3\,NH_3 = \begin{cases} 2\,AgCl. \\ 3\,NH_3. \end{cases} \quad \begin{matrix} 2\,AgCl \\ + \\ 3\,NH_3 \end{matrix} = 2\,AgCl, 3\,NH_3$$

Chlorsilber-Ammoniak; Chlorsilber; Ammoniak; Chlorsilber-Ammoniak

Erkl. 588. Die mit Chlorsilber-Ammoniak gefüllte Röhre a b c, siehe Figur 105, kann man längere Zeit aufbewahren und wiederholt zur Ausführung des Experiments 77 benützen. Es wird das Glas aber mit der Zeit infolge des wiederholten Erwärmens spröde und neigt dann mehr zum Zerspringen (siehe Erkl. 586).

zentrierten Salmiakgeistes gewonnen und mittels Aetzkalk getrocknet ist, über das in der mit Eis bedeckten Röhre eingeschlossene Chlorsilber. Nun bringe man das mit Ammoniak vollkommen gesättigte Chlorsilber (Chlorsilber-Ammoniak)[1] in die durch die Figur 105 dargestellte starkwandige, 2 cm weite und aus leicht schmelzbarem Glas hergestellte knieförmige Röhre a b c, von welcher der bereits zugeschmolzene Schenkel c 20 cm und der noch offene Schenkel a 15 cm lang ist. Nachdem man durch langsames Aufklopfen alles Chlorsilber in dem Schenkel c gesammelt hat, erweiche man das Ende des Röhrenschenkels a in einer Lötrohr- oder Gebläseflamme und ziehe dasselbe etwas aus, um es dann vollständig zuzuschmelzen.

Befestigt man nun die vollständig geschlossene Röhre a b c bei b mittels einer Klemme so an einem Stativ, dass der leere Schenkel a in eine Kältemischung und der mit Chlorsilber-Ammoniak gefüllte Schenkel c in ein Oelbad[2] eintaucht, und erwärmt man alsdann letzteres allmählich bis auf 120° C., so entweicht aus dem Chlorsilber-Ammoniak des Schenkels c das absorbierte Ammoniakgas und verdichtet sich infolge des entstehenden hohen Drucks und der Abkühlung in dem Schenkel a zu flüssigem Ammoniak, von welchem die Röhre a in wenigen Augenblicken 2—3 cm hoch angefüllt wird.

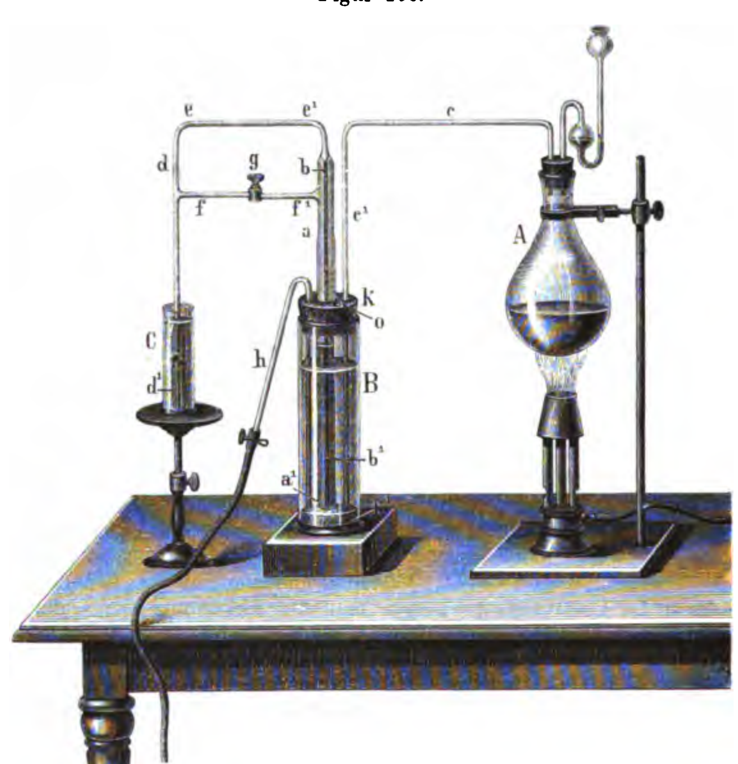
Entfernt man wieder die Röhre a b c aus der Kältemischung und dem Oelbad, so genügt schon die Wärme der Hand, sobald die Röhre c abgekühlt ist, das flüssige Ammoniak in a zum Sieden zu bringen. Beschleunigt man die Abkühlung des Chlorsilbers durch vorsichtiges Eintauchen des Schenkels c in die Kältemischung, so siedet das flüssige Ammoniak ohne jegliche äussere Wärmezufuhr und wird in kürzerer Zeit wieder von dem Chlorsilber in c absorbiert[3][4].

[1] Siehe Erkl. 585.
[2] „ „ 586.
[3] „ „ 587.
[4] „ „ 588.

Frage 156. Mittels welchen Apparats kann man sowohl die Ammoniakgasverdichtung als auch die Kälteerzeugung verdampfenden flüssigen Ammoniaks bequem darthun und wie wird ein solcher Versuch ausgeführt?

Antwort. Sowohl die Ammoniakgasverdichtung infolge eigenen Drucks als auch die Kälteerzeugung durch Verdampfen des verflüssigten Ammoniaks kann man durch den in der Figur 106 dargestellten Apparat bequem darthun. Derselbe ist von *P. G. Müller* angegeben und wie folgt eingerichtet:

Figur 106.



Von der zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre d'd, ee', bb', siehe Figur 106, ist der längere Schenkel bb' zu einer dünnen Röhre ausgezogen und unten am Ende von b' offen, während der kürzere circa 30 cm lange stärkere Schenkel d'd unten bei d' geschlossen ist. Der dünnere Röhrenteil b'b reicht in die zweite starkwandige, circa 40 cm lange und unten bei a' geschlossene Röhre aa' bis zum Boden derselben herab. Die Röhre a'a ist oben bei b an die Röhre bb' derart angeschmolzen, dass bb' von a'a

umfasst und a'a gleichzeitig auch oben geschlossen ist. Der Röhrenschenkel dd' steht durch die mit dem Hahn g versehene Röhre ff' mit der Röhre aa', bezw. mit dem zwischen den Röhren aa' und bb' entstandenen Zwischenraum in Verbindung. Die Röhre aa' ist bis zu $^3/_4$ mit einer bei $+8^0$ C. vollkommen gesättigten Lösung [1]) von Ammoniak in absolutem (wasserfreiem) Alkohol [2]) gefüllt und oben und unten mittels der Korke k und k' in dem Glascylinder B befestigt. In den vierfach durchbohrten Kork k sind ferner der Heber h und die zu der Kochflasche A führende Röhre c'c eingesteckt. Die vierte Durchbohrung o des Korks k hat den Zweck, den Cylinder B mittels eines kleinen Trichters mit Wasser füllen zu können.

Um mit dem vorstehend beschriebenen Apparat den Versuch der Verdichtung von Ammoniakgas durch eigenen Druck und der Kälteerzeugung durch Wiederverdampfen verflüssigten Ammoniaks auszuführen, verfahre man folgendermassen:

Experiment 78. Man fülle mittels eines in die Oeffnung o des Korks k eingesetzten Trichters den Cylinder B mit warmem Wasser, drehe den Verbindungshahn g auf, stelle das Rohrende d', wie in der Figur 106 gezeigt ist, in den mit kaltem Wasser und Eisstückchen gefüllten Cylinder C und erhitze alsdann das bereits vorgewärmte Wasser des Glaskolbens A rasch zum Sieden. Es strömen nun die heissen Wasserdämpfe aus dem Kolben A durch die Röhre cc' nach dem Cylinder B und erhitzen alsbald das darin befindliche Wasser. Die alkoholische Ammoniaklösung in der Röhre a'a lässt dann infolge des Erwärmens das bei $+8^0$ C. absorbierte Ammoniak mit starkem Druck in den zwischen den Röhren bb' und aa' befindlichen Raum entweichen, von welchem es auf dem Weg f'gf nach der Röhre dd' gelangt und sich bei d' unter eigenem Druck in der abgekühlten Röhre zu flüssigem Ammoniak verdichtet.

Nimmt die Menge des flüssigen Ammoniaks bei d' nicht mehr zu, so unterbreche man das Sieden in A und ziehe mittels des Hebers h aus dem Cylinder B das heisse

Erkl. 589. Eine gesättigte Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol wird erhalten, wenn durch absoluten Alkohol, welcher sich in einer in Eiswasser stehenden, zweifach tubulierten Woulfschen Flasche befindet, längere Zeit vollkommen trockenes Ammoniakgas geleitet wird. Das Ammoniak wird dann in grosser Menge und begierig vom Alkohol absorbiert (siehe Experiment 76).

Erkl. 590. Unter absolutem Alkohol versteht man reinen Weingeist oder Alkohol, welcher besonders vollkommen wasserfrei ist (siehe Erkl. 591).

Erkl. 591. Das Wort „absolut“ kommt von dem latein. „absŏlūtus“ = vollendet, vollkommen, vollständig (von dem latein. ab-solvo = losmachen) und bedeutet, dass der Alkohol von allen Beimengungen, besonders von Wasser vollständig befreit ist.

[1]) Siehe Erkl. 589.
[2]) „ „ 590.

Erkl. 592. Der in nebenstehendem Experiment 78 angewendete sog. Müllersche Apparat ist zur Demonstration (siehe Erkl. 593) der Ammoniakverdichtung durch Druck und der Kälteerzeugung durch Wiederverdampfen des verflüssigten Ammoniaks sehr bequem. Da sich auch der mit Ammoniak gesättigte absolute Alkohol lange Zeit unzersetzt erhält, so lässt sich der Apparat auch häufiger benützen, ohne mit ammoniakhaltigem Alkohol neu gefüllt zu werden. Es ist aber auch bei diesem Apparat, wie bei allen Glasapparaten überhaupt, welche wiederholt erwärmt und hohem Druck ausgesetzt werden müssen, zu empfehlen, sich bei dem jedesmaligen Gebrauch gegen Explosionsgefahr wenigstens soweit zu schützen, dass die Augen von Glastrümmern nicht getroffen werden können.

Erkl. 593. Das Wort „Demonstration" kommt von dem latein. „dēmonstrātio" = das Nachweisen, die genaue Darstellung, und bedeutet die anschauliche Darstellung oder Vorführung eines Vorganges.

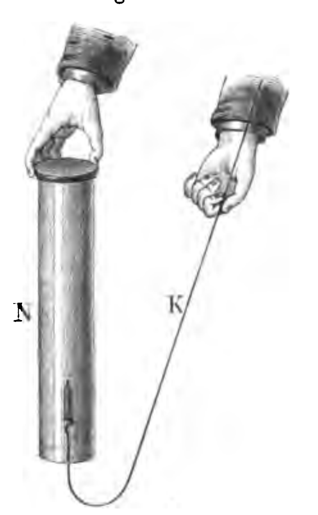
Wasser allmählich heraus und ersetze dasselbe vorsichtig erst durch kühleres und schliesslich durch Eiswasser. Schliesst man hierauf wieder den Hahn g und entfernt den Kühlcylinder C, so findet der umgekehrte Prozess statt. Es verdampft jetzt das flüssige Ammoniak der Röhre d^1 und gelangt auf dem Weg d^1d, ee^1 nach der engen Röhre b und bei b^1 zum absoluten Alkohol in a^1a, von welchem es wieder absorbiert wird. Ist dann die erste Ammoniakgasblase aus b^1 in den Alkohol bei a^1 eingedrungen, so tritt eine Beschleunigung in der Verdampfung des flüssigen Ammoniaks in d^1 ein und dasselbe gerät in förmliches Sieden. Schiebt man dann einen mit Wasser gefüllten Reagenscylinder über das Rohrende d^1, so gefriert der Reagenscylinder infolge der Kälteerzeugung des verdampfenden Ammoniaks sofort fest.

Durch Wiederholung obigen Verfahrens kann man mit dem gleichen Apparat und der gleichen Ammoniakalkoholfüllung die Verdichtung des Ammoniakgases und die Kälteerzeugung durch Verdampfen verdichteten Ammoniaks jederzeit von neuem bewerkstelligen [1]).

[1]) Siehe Erkl. 592.

Frage 157. Durch welchen einfachen Versuch kann man zeigen, dass brennende Körper in reinem Ammoniakgas erlöschen?

Figur 107.



Antwort. Dass brennende Körper in reinem Ammoniakgas erlöschen, kann man unter anderem durch einen einfachen Versuch wie folgt zeigen:

Experiment 79. Man fülle den Glascylinder N, siehe Figur 107, wie in dem Experiment 76 angegeben und durch die Figur 103 gezeigt ist, mit reinem trockenem Ammoniak und halte die an dem gebogenen Draht K befestigte brennende Kerze, wie in der Figur 107 dargestellt ist, in das Ammoniakgas des Cylinders N. Die Kerze erlöscht dann plötzlich, sobald die Flamme die Ammoniakatmosphäre erreicht.

Frage 158. Wie kann man experimentell beweisen, dass Ammoniakgas an der atmosphärischen Luft brennt, wenn ihm von aussen Wärme zugeführt wird?

Figur 108.



Erkl. 594. Da Ammoniakgas ohne äussere Wärmezufuhr nicht im stande ist, an der atmosphärischen Luft fortzubrennen, indem die bei seiner Verbrennung freiwerdende Wärme nicht hinreicht, das nachströmende Gas auf seine Entzündungstemperatur zu erhitzen, so brennt das Ammoniak, wenn es aus einer Röhre in eine Flamme tritt, nur in deren unmittelbaren Nähe, erlischt aber wieder sofort beim Entfernen der Flamme (siehe Antwort der Frage 117).

Antwort. Dass Ammoniakgas bei äusserer Wärmezufuhr an der atmosphärischen Luft brennt, kann man durch folgendes Experiment beweisen:

Experiment 80. Schliesst man an der durch die Figur 108 dargestellten Gaskochlampe L die untere zum Luftzutritt bestimmte runde Oeffnung mit einem durchbohrten Kork, in welchen die mit einem Ammoniakgasentwickeler verbundene, rechtwinklig gebogene Glasröhre A dicht eingeführt ist, und öffnet dann die Leuchtgaszufuhr bei G nur soweit, dass das entzündete Leuchtgas mit einer schwachen und kaum sichtbaren Flamme brennt, so schlägt eine 5—10 cm hohe gelblichgrüne Ammoniakflamme aus der Gaslampe L heraus, sobald man aus einem Ammoniakentwickeler mittels der Glasröhre A einen kräftigen Ammoniakgasstrom in den inneren Hohlraum der Gaslampe L eintreten lässt.

Es wird durch die brennende kleine Leuchtgasflamme der Verbrennung gerade soviel Wärme zugeführt, dass mit derselben die durch das verbrennende Ammoniak entwickelte Wärme ausreicht, das nachströmende Ammoniakgas auf seine Entzündungstemperatur zu erhitzen und dadurch sein Fortbrennen zu ermöglichen [1]).

---

[1]) Siehe Erkl. 594.

Frage 159. Welche Versuche bestätigen, dass Ammoniak bei Gegenwart reinen Sauerstoffs ohne äussere Wärmezufuhr verbrennt, und wie werden diese Experimente ausgeführt?

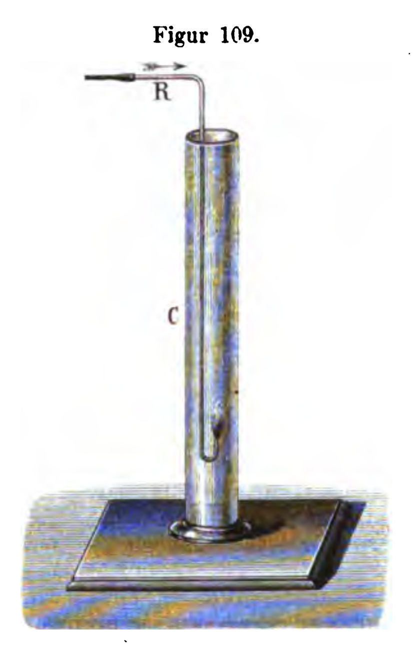
Erkl. 595. Man kann in derselben Weise, wie in nebenstehendem Experiment 81 angegeben ist, auch Sauerstoff in einer Ammoniakatmosphäre verbrennen lassen. Man hat dann nur nötig, den Cylinder C, siehe Figur 109, mit Ammoniakgas zu füllen und die Röhre R statt mit einem Ammoniakentwickeler mit einem Gasometer, welcher Sauerstoff enthält, zu verbinden. Es wird dann das gleiche Resultat wie bei Experiment 81 erzielt.

Antwort. Dass Ammoniak bei Gegenwart reinen Sauerstoffs ohne äussere Wärmezufuhr verbrennt, bestätigen unter anderem folgende Versuche:

1). Das Fortbrennen reinen Ammoniaks in reinem Sauerstoff;
2). das Fortbrennen eines Gemisches von Ammoniak mit Sauerstoff.

Diese Experimente werden wie folgt ausgeführt:

Figur 109.



Figur 110.



Erkl. 596. Der zu dem Experiment 82 zu verwendende Glaskolben A, siehe Figur 110, muss aus dem Grund eine weite Oeffnung haben und ziemlich hoch mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt werden, weil sich sonst zuviel Gas in dem leeren Teil des Glaskolbens sammeln kann, das

a). Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff.

Experiment 81. Man halte die unten hakenförmig gebogene und zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre R, siehe **Figur** 109, aus welcher ein schwacher Strom von Ammoniakgas austritt, in den mit Sauerstoff gefüllten Glascylinder C und nähere der Spitze der Glasröhre R in dem Augenblick der Einführung derselben in den Glascylinder C eine Flamme. Es entzündet sich dann das Ammoniak und brennt längere Zeit mit grünlichgelber Flamme fort, wenn man die Röhre R allmählich tiefer in den Glascylinder C hinabsinken lässt.

Die Verbrennung des Ammoniaks in einer Sauerstoffatmosphäre erzeugt eine Verbrennungstemperatur[1], welche für sich allein schon ausreicht, auch die nachfolgenden andern Gasmengen auf ihre Entzündungstemperatur zu erhitzen, so dass ein Fortbrennen stattfinden kann[2].

b). Verbrennung eines Gemisches aus Ammoniak und Sauerstoff.

Experiment 82. Man fülle den konischen weithalsigen und circa $^1/_2$ Liter haltenden Glaskolben A, siehe Figur 110, bis circa 4 cm vom Rande[3]) mit konzentriertem Salmiakgeist und leite in denselben die mit dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer B verbundene Glasröhre r, wie in der Figur 110 dargestellt ist. Entwickelt man dann aus der Ammoniakflüssigkeit durch Erwärmen Ammoniakgas und lässt man gleichzeitig einen kräftigen Strom Sauerstoffs aus dem Gasometer B in die Ammoniakflüssigkeit eintreten, so entweicht aus dem Glaskolben A ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff. Nähert man nun der Mündung des Glaskolbens A eine Flamme, so entzündet sich das Gasgemisch und brennt ruhig weiter.

Experiment 83. Verbindet man mittels Gummischläuchen die durch die Figur 111 dargestellte sogen. Maughamsche Gasverbrennungsröhre[4]) bei H mit einem gefüllten Sauerstoffgasometer und bei O mit einem Ammoniakentwickeler und lässt man in den Kanal H einen starken Sauerstoffstrom und in O einen schwachen Ammoniakgasstrom einströmen, so vereinigen sich beide Gase bei K zu einem Gemisch von Sauerstoff und

---

[1]) Siehe Antwort der Frage 117.
[2]) „ Erkl. 595.
[3]) „ „ 596.
[4]) „ „ 383.

sich schliesslich entzünden und dann explodieren würde.

Ammoniakgas, welches, wenn mit einer Flamme einmal entzündet, weiter brennt.

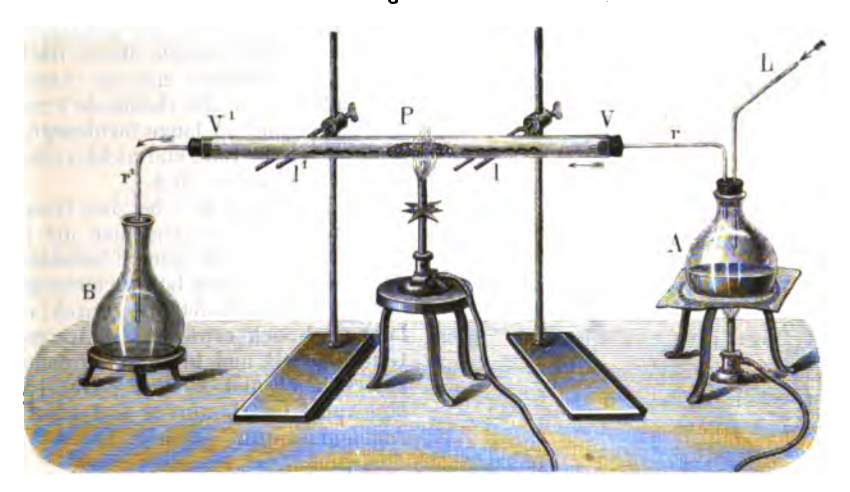
Figur 111.



Frage 160. In welcher Weise kann man die Oxydation des Ammoniaks durch Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei Berührung mit erhitztem Platin experimentell zeigen?

Antwort. Um die Oxydation des Ammoniaks durch Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei Berührung mit erhitztem Platin experimentell zu zeigen, kann man auf folgende Weise verfahren:

Figur 112.



Experiment 84. Man schiebe in die auf zwei Stativarmen ruhende und aus schwer schmelzbarem Glas hergestellte, 50 cm lange und $1^1/_2$ cm weite Verbrennungsröhre VV^1, siehe Figur 112, zuerst das Stückchen blauen Lackmuspapiers l^1, dann das 5 cm lange Bündel platinierten Asbests P [1]) und schliesslich das Stückchen roten Lackmuspapiers l. Hierauf verbinde man die Verbrennungsröhre VV^1 mittels durchbohrter Korke und der Röhren r und r^1, wie in der Figur 112

[1]) Siehe Erkl. 597.

Erkl. 597. Da Platinschwamm (siehe Erkl. 353) seiner pulverigen Beschaffenheit halber leicht zerbröckelt, so eignet sich zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 84 besser platinierter Asbest. Man kann daher den Platinschwamm fast überall durch platinierten Asbest mit Vorteil ersetzen (siehe Erkl. 598).

Erkl. 598. Platinierten Asbest kann man sich auf folgende Weise selbst darstellen: Man bringt einen Büschel käuflichen Asbest (Federweiss, Bergflachs, Amianth) in ein Gefäss, übergiesst denselben zuerst mit konzentrierter Platinchloridlösung und dann mit starker Salmiaklösung (Chlor-Ammoniumlösung) und bewirkt durch gelindes Drücken in einem Mörser das vollständige Eindringen der Lösungen in den Asbest. Dann drückt man die überschüssige Flüssigkeit aus dem Asbest heraus und glüht denselben in einem Porzellantiegel gelinde. Man erhält dann einen Asbestbüschel von grauer Farbe, welcher von feinen metallischen Platinteilchen, welche sich infolge des Glühens aus dem Platinsalmiak ausgeschieden haben, vollständig durchsetzt ist.

dargestellt ist, einerseits mit dem Glaskolben A, welcher Ammoniakflüssigkeit enthält, und andererseits mit dem leeren Glaskolben B. Lässt man alsdann, unter gleichzeitigem Erhitzen des platinierten Asbests P, mittels der in den Glaskolben A eingeführten Röhre L, welche aber in die Ammoniakflüssigkeit nicht eintaucht, aus einem Gasometer atmosphärische Luft einströmen, so vermischt sich dieselbe in dem Glaskolben A mit Ammoniakgas und passiert auf dem Weg r V V^1 r^1 zuerst das rote Lackmuspapier l, dann den erwärmten platinierten Asbest P und schliesslich das blaue Lackmuspapier l^1.

Das rote Lackmuspapier bei l färbt sich jetzt blau, was beweist, dass von dem eingeleiteten Gasgemisch das Ammoniak noch nicht oxydiert war, während als Zeichen der eingetretenen Zersetzung der platinierte Asbest plötzlich von selbst in starkes Glühen gerät und in der Verbrennungsröhre zwischen V^1 und P bezw. dem Glaskolben B braungelbe Dämpfe von Salpetrigsäure-Anhydrid etc. auftreten, welche das blaue Lackmuspapier bei l^1 intensiv röten.

Befindet sich aber der platinierte Asbest P einmal seiner ganzen Masse nach im Erglühen, so entferne man die untergestellte Gaslampe, indem der chemische Prozess dann von selbst und so lange fortdauert, als noch atmosphärische Luft und nichtoxydiertes Ammoniak vorhanden sind.

Vermehrt man aber bei dem Gasstrom den Ammoniakgehalt, indem man die luftzuführende Röhre L bis zum Eintauchen in die Ammoniakflüssigkeit herabschiebt und gleichzeitig den Glaskolben A durch eine Gaslampe schwach erwärmt, so treten in dem Glaskolben B und in der Verbrennungsröhre zwischen V^1 und P dichte Nebel und Beläge von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammonium auf.

Frage 161. Mittels welchen Versuchs kann man experimentell ausführen, dass Ammoniak, wenn mit reinem Sauerstoff gemischt, sich bei der Berührung mit erhitztem metallischem Platin unter Explosion oxydiert?

Antwort. Man kann durch folgenden Versuch experimentell zeigen, dass das Ammoniak, wenn mit reinem Sauerstoff gemischt, sich bei der Berührung mit erhitztem metallischem Platin unter Explosion oxydiert:

Experiment 85. Den konischen und mit weiter Oeffnung versehenen Glaskolben A, siehe Figur 113, welcher circa 400 kcm hält, fülle man etwa $^1/_4$ voll mit Ammoniakflüssigkeit und stelle denselben auf einen mit Draht-

Figur 113.



Erkl. 599. Ausführliches über die Oxyde des Stickstoffs und deren Verbindungen wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

netz belegten Stativring. Hierauf fertige man aus $^1/_2$ mm dickem und frisch ausgeglühtem Platindraht eine Spirale, indem man den Draht zuerst über einen Glasstab aufwickelt und dann etwas auseinander zieht. Nun befestige man die Drahtspirale an dem Glasstab B und verkürze dieselbe soviel, dass ihr Ende nicht in die Ammoniakflüssigkeit eintaucht, sondern 2 mm von derselben entfernt bleibt. Alsdann erwärme man die Ammoniakflüssigkeit bis zur schwachen Blasenentwickelung und leite die rechtwinklig gebogene Glasröhre O, welche aus einem Gasometer einen kräftigen Sauerstoffstrom zuführt, in die Ammoniakflüssigkeit.

Hängt man nun die vorher erhitzte Platinspirale in den Glaskolben A, so gerät dieselbe sofort ins Glühen und die chemische Verbindung des Gasgemisches von Ammoniak und Sauerstoff vollzieht sich unter aufeinanderfolgenden leichten und von schwachem Knall begleiteten Explosionen, wobei Ammoniak oxydiert wird.

Es bilden sich in dem Glaskolben A, wenn die Ammoniakentwickelung durch Einstellen des Erwärmens verlangsamt wird, unter anderem rotbraune Dämpfe von Salpetrigsäure-Anhydrid, und wenn Ammoniak im Gasgemisch vorherrscht, dichte Nebel von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammoniak.

[1]) Siehe Erkl. 599.

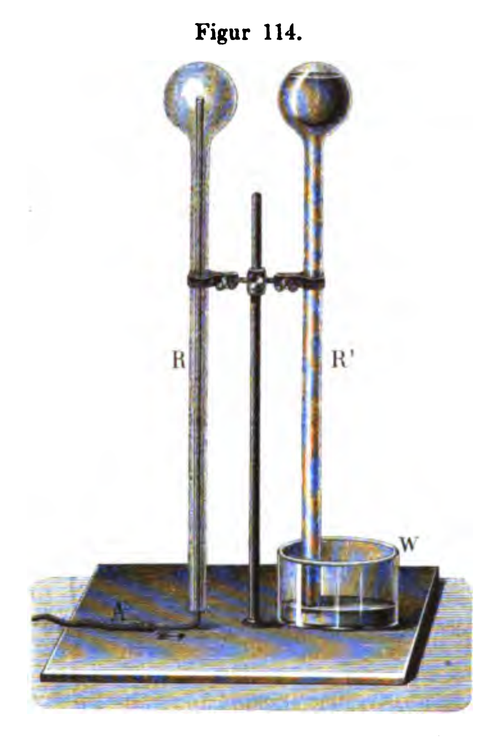
Frage 162. Welche Versuche geben eine geeignete Vorstellung von der grossen Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser?

Erkl. 600. Die rote Lackmustinktur, welche durch schwaches Ansäuern von gewöhnlicher blauer Lackmustinktur erhalten wird, nimmt infolge der Neutralisation des Säuregehalts wieder ihre ursprüngliche blaue Farbe an.

Antwort. Von der grossen Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser geben folgende Versuche eine geeignete Vorstellung:

Experiment 86. Eine starke Glasröhre R, siehe Figur 114, welche 1 m lang und oben in eine starkwandige Kugel ausgeblasen ist, fülle man in der Weise mit trockenem Ammoniakgas, dass man eine dünnere gleichlange und durch Gummischlauch mit einem Ammoniakentwickeler verbundene Röhre A in die weitere Röhre R soweit einschiebt, dass die Ausströmungsöffnung in die kugelförmige Erweiterung der Röhre R reicht. Es verdrängt dann das leichtere Ammoniakgas die atmosphärische Luft der Röhre R nach unten heraus, so dass die letztere nach kurzer Zeit vollständig mit reinem Ammoniakgas gefüllt ist. Nun ziehe man die Ammoniakgas zuführende Röhre A aus der Röhre R langsam heraus und verschliesse dieselbe mit einem passenden Kork oder dem Finger.

Figur 114.



Figur 115.



Erkl. 601. Die in nebenstehenden Experimenten 86 und 87 angegebenen Versuche lassen sich einfacher noch in der Weise ausführen, dass man gewöhnliche weithalsige Gläser mit Ammoniakgas füllt und mit der Oeffnung nach unten gekehrt in Wasser taucht.

Taucht man nun die durch Ammoniakgas gefüllte Röhre R¹, wie in der Figur 114 gezeigt ist, mit der Oeffnung nach unten gekehrt in das durch rote Lackmustinktur [1]) gefärbte Wasser der Wanne W und entfernt man dann unter Wasser den Verschluss, so schiesst dasselbe augenblicklich mit solcher Gewalt in der Röhre R¹ empor, dass sehr häufig die Glaskugel zertrümmert wird.

Es wird das Ammoniakgas von dem Wasser begierig und sehr schnell vollständig absorbiert, so dass in der Röhre R¹ ein gasfreier Raum entsteht, in welchen die äussere Atmosphäre das Wasser hineinschnellt. Das durch angesäuerte Lackmustinktur rotgefärbte Wasser nimmt dabei infolge der Ammoniakaufnahme eine blaue Farbe an.

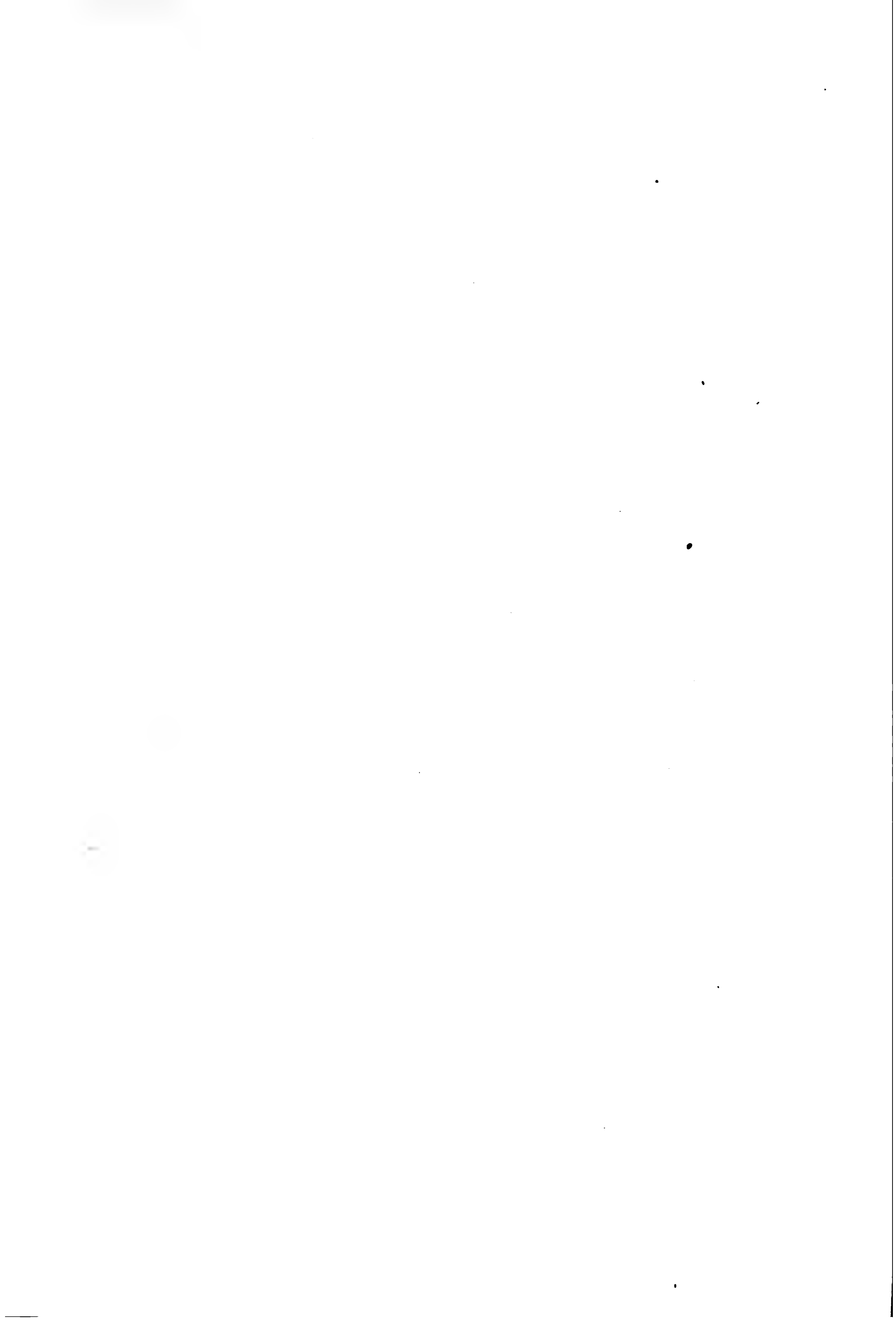
Experiment 87. Leitet man in eine trockene und mit der Oeffnung nach unten gekehrte, auf einem Stativring stehende, circa 3 Liter fassende Glasflasche A, siehe Figur 115, wie in dem Experiment 86 gezeigt ist, so lange trockenes Ammoniakgas, bis eine an die Oeffnung gehaltene brennende Kerze erlöscht, so ist dieselbe vollständig mit Ammoniakgas gefüllt und alle atmosphärische Luft daraus verdrängt.

Man verschliesse dann die so mit Ammoniak gefüllte Glasflasche A mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, durch welchen eine 8 mm weite und genügend lange Röhre r derart eingesteckt ist, dass ihr zu einer 2 mm weiten Oeffnung ausgezogenes Ende in das Innere der Glasflasche A ragt, während das andere geschlossene und zu einer Spitze ausgezogene Ende bis zum Boden eines mit rotem Lackmuswasser gefüllten Gefässes B eintaucht. Bricht man hierauf, wie in der Figur 115 dargestellt ist, mittels einer Zange die geschlossene Spitze der Röhre r unter Wasser ab, so dringt das letztere aus dem Gefäss B vorerst langsam in der Röhre r hinauf, springt aber in dem Moment, wo es am Ende der Röhre r mit dem Ammoniakgas der Flasche A in Berührung kommt, mit grosser Gewalt gleich einer blauen Fontäne in die Höhe, und zwar so lange, bis die Flasche A fast vollständig mit Wasser gefüllt ist.

Es werden, wie beim Experiment 86, infolge der grossen Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser, in der Flasche A von dem eindringenden Wasser mehr Raumteile Ammoniakgas absorbiert, als Raumteile Wasser durch die enge Röhre r einzudringen ver-

[1]) Siehe Erkl. 600.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



311. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 310. — Seite 193—208. Mit 8 Figuren u. 1 Tabelle.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.
Forts. von Heft 310. — Seite 193—208. Mit 8 Figuren u. 1 Tabelle.

Inhalt:

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Diese Aufgabensammlung erscheint fortlaufend, monatlich 3—4 Hefte.
Die einzelnen Hauptkapitel sind mit eigener Paginierung versehen, so dass jedes derselben einen Band bilden wird.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

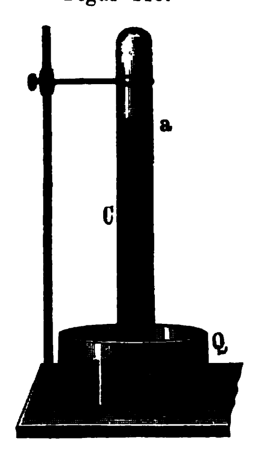
Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

mögen, daher wird der Gasdruck in der Flasche A bedeutend geringer als der äussere Atmosphäredruck ist[1]).

[1]) Siehe Erkl. 601.

Frage 163. Wie kann man durch ein Experiment beweisen, dass die Absorption des Ammoniaks durch Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung erfolgt?

Figur 116.



Antwort. Dass die Absorption des Ammoniaks durch Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung erfolgt, kann man unter anderem durch folgendes Experiment beweisen:

Experiment 88. Füllt man, wie in dem Experiment 75 angegeben ist, den Glascylinder C, siehe Figur 116, mit reinem trockenem Ammoniakgas und lässt man dann unter der Oeffnung des Cylinders C in der Weise ein Stückchen Eis in dem Quecksilber der pneumatischen Wanne Q aufsteigen, dass dasselbe in den Cylinder C gelangt, ohne dass der letztere aus dem Quecksilber herausgenommen, sondern nur etwas gehoben wird, so steigt, wie in der Figur 116 dargestellt ist, das Quecksilber in dem Cylinder C infolge der Absorption des Ammoniaks sehr rasch, während das Eis bei a sofort schmilzt. Letzteres beweist dann, dass die Absorption des Ammoniaks unter beträchtlicher Wärmeentwickelung erfolgt ist.

Frage 164. Welches Verfahren kann man einschlagen, um sich von der Absorption des Ammoniaks durch Holzkohle zu überzeugen?

Erkl. 602. Die Holzkohle verliert bedeutend an Absorptionskraft, wenn dieselbe bei Zutritt der Luft abgekühlt worden ist oder bereits längere Zeit an der Luft gelegen hat. Die zu nebenstehendem Experiment 89 geeignetste Kohle erhält man am schnellsten, wenn man ein Stück gewöhnlicher fester Holzkohle im Feuer oder in der Gasgebläseflamme durchglüht und dann in noch glühendem Zustand durch Untertauchen in Quecksilber ablöscht.

Antwort. Um sich von der Absorption des Ammoniaks durch Holzkohle zu überzeugen, kann man unter anderem das nachstehende Verfahren einschlagen:

Experiment 89. Bringt man in den mit Ammoniakgas gefüllten und durch das Quecksilber der Wanne Q abgeschlossenen Glascylinder C, siehe Figur 116, ähnlich wie in dem vorhergehenden Experiment 88 gezeigt ist, statt Eis ein Stück frisch ausgeglühter Holzkohle[1]), welche bei abgeschlossener Luft abgekühlt worden ist, so steigt das Quecksilber in dem Glascylinder C allmählich immer höher, indem die auf dem Quecksilber schwimmende Holzkohle a fortwährend Ammoniak absorbiert.

Da nun in dem Glascylinder C mit dem Ammoniakgas ausser trockener Holzkohle und Quecksilber ein anderer Körper nicht

[1]) Siehe Erkl. 602.

in Berührung gekommen ist, Quecksilber aber Ammoniak nicht absorbiert, so gelangt man durch das Steigen des Quecksilbers zu der Ueberzeugung, dass die in dem Glascylinder C verschwundenen Ammoniakmengen von der darin befindlichen Holzkohle absorbiert worden sein müssen.

ε). Ueber die Verwertung des Ammoniaks im allgemeinen.

Frage 165. Was kann man über die Verwertung des Ammoniaks im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung des Ammoniaks kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Das Ammoniak findet sowohl als wässerige Lösung, d. i. sog. Salmiakgeist, wie auch als reines Gas eine vielseitige und ausgedehnte Verwertung.

So verwendet man das Ammoniak, und zwar hauptsächlich in wässeriger Lösung, unter anderem zu folgenden Zwecken:

1). Zur Orseille- und Cochenillefarbstoffgewinnung als Lösungsmittel der Farbstoffe;

2). in der Schnupftabaksfabrikation zur Beförderung der Gährung bezw. Geruchsentwickelung etc.;

3). zur Reinigung von Zeugen etc. von Fett- und andern Flecken;

4). in der Färberei und Kattundruckerei;

5). im sog. Ammoniaksodaprozess bei der Sodafabrikation;

6). in der Eisfabrikation zur künstlichen Eisbereitung mittels der Carréschen Eismaschine;[1])

7). in den chemischen Laboratorien seiner basischen und andern Eigenschaften wegen in der mannigfaltigsten Weise;

8). in der Medizin zum innerlichen und äusserlichen Gebrauch in den verschiedensten Formen u. s. w.[2])

[1]) Siehe Experiment 90.
[2]) „ Erkl. 603.

Erkl. 603. Der sogen. Salmiakgeist bildet auch im gewöhnlichen Leben eines der vielseitigsten und wirksamsten Hausmittel. So verwendet man sowohl reinen Salmiakgeist als auch ein Gemisch von Salmiakgeist, Benzin, Aether, Alkohol und Terpentinöl als Reinigungsmittel für Fett-, Harz- und Säureflecken in Zeugen.

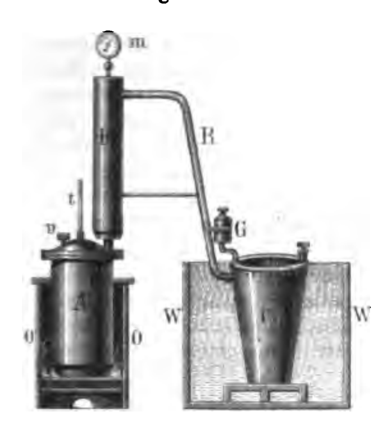
In der Landwirtschaft wird der Salmiakgeist als Mittel gegen die Trommel- oder Blähsucht bei Rindern und Schafen etc. mit Erfolg angewandt. Bei Rindern wird 1 Esslöffel und bei Schafen $^1/_2$ Esslöffel käuflicher Salmiakgeist mit $^1/_2$ bezw. $^1/_4$ Liter Wasser vermischt eingegeben. Es absorbiert dann das Ammoniak das im Magen angesammelte Kohlensäuregas. Auch bei Insektenstichen neutralisiert das Ammoniak die Säure und vermindert in der Regel sowohl die Geschwulst als auch den Schmerz.

Frage 166. Worin besteht die Einrichtung einer sog. Carréschen Eismaschine, und in welcher Weise wird mit derselben unter Anwendung von Ammoniak Eis dargestellt?

Antwort. Die Einrichtung einer sogen. Carréschen Eismaschine besteht im wesentlichen aus folgendem:

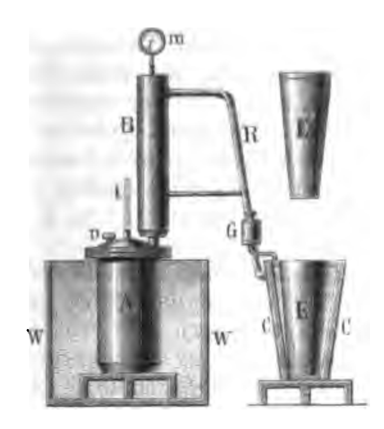
Auf einem starken Metallcylinder A,

Figur 117.



Erkl. 604. In neuerer Zeit hat Professor *Raoul Pictet* in Genf die Entdeckung gemacht, dass ein verdichtetes Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäuregas sich noch vorteilhafter als Ammoniak zur Eisdarstellung verwenden lässt. Der hierzu erforderliche Apparat hat mit der Carréschen Eismaschine viel Aehnlichkeit.

Figur 118.



Erkl. 605. Umgibt man bei nebenstehendem Experiment 90 das Gefäss C, siehe Figur 118, mit Flanell oder einem andern schlechten Wärmeleiter, so zeigt ein in den Alkohol gestecktes Thermometer noch eine Stunde lang eine Temperatur von — 30° C. an.

siehe Figur 117, welcher zu Dreiviertel mit bei 0° gesättigter wässeriger Ammoniakflüssigkeit[1]) gefüllt und mit dem Ventil v und dem in einer mit Oel gefüllten Metallhülse befestigten Thermometer t versehen ist, befindet sich ein kleinerer Metallcylinder B luftdicht aufgeschraubt. Der Metallcylinder B hat, zur Beobachtung des Drucks, oben ein Manometer m und ist durch eine Röhre R mit dem abgeschlossenen ringförmigen Raum eines dritten Metallcylinders C dicht verbunden. An der Leitungsröhre R ist das kleine mit Wasser gefüllte geschlossene Gefäss G angebracht, welches durch ein Röhrchen, das mit einer Schraube verschlossen werden kann, mit dem Zwischenraum des doppelwandigen Metallcylinders C in Verbindung steht.

Um mit der vorstehend näher beschriebenen und durch die Figuren 117 und 118 erläuterten sog. Carréschen Maschine Eis darzustellen, verfahre man auf folgende Weise:

Experiment 90. Man setze, wie in der Figur 117 gezeigt ist, den konzentrierte Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Metallcylinder A in den Heizapparat O und den doppelwandigen Metallcylinder C in das mit Kühlwasser gefüllte Gefäss W. Hierauf erwärme man die Ammoniakflüssigkeit in A so lange gelinde, bis in dem Gefäss G, woran die Schraube offen gestellt ist, das gluckende Geräusch durchgehender Luftblasen aufgehört hat und ein schnarrender Ton anzeigt, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist und nur noch Ammoniakgas in das Wasser des Gefässes G eintritt und verschluckt wird. Schliesst man nun die Schraube an G und steigert die Erwärmung der Ammoniakflüssigkeit in A, bis das Thermometer t auf 130° C. gestiegen ist, so entweicht das Ammoniakgas aus seiner Lösung mit grosser Gewalt und verdichtet sich, sobald das Manometer m über 7 Atmosphären Druck anzeigt, in dem ringförmigen Raum des im Kühlwasser stehenden Cylinders C unter dem eigenen Druck zu flüssigem Ammoniak. Man giesse hierauf zur besseren Berührung bezw. Temperaturfortpflanzung in den Hohlraum des Cylinders C etwas Alkohol und stelle in denselben das konische Blechgefäss E, worin sich die zu gefrierende Flüssig-

[1]) Siehe Erkl. 604.

keit befindet. Wechselt man jetzt, wie in der Figur 118 dargestellt ist, das Kühlwasser in der Weise, dass der Cylinder A gekühlt wird, so findet augenblicklich eine rasche und fortdauernde Absorption von Ammoniakgas durch das gekühlte Wasser in A statt und das verflüssigte Ammoniak in C verdampft infolge Druckverminderung sehr schnell und unter bedeutender Wärmebindung [1]), so dass das Wasser in E in kurzer Zeit gefriert [2]).

Durch Wiederholung dieses Verfahrens kann man mit ein und derselben Ammoniakmenge und ohne atmosphärische Luft aus dem Apparat entfernen zu müssen, fortwährend neue Mengen Eis darstellen [3]).

[1]) Siehe Erkl. 605.
[2]) „ „ 606.
[3]) „ „ 607.

Erkl. 606. Die Kälteerzeugung durch die Carrésche Eismaschine beruht darauf, dass

1). bei einer Temperatur von 130° C. alles Ammoniak aus seiner wässerigen Lösung verdrängt wird und sich infolge des hohen eigenen Drucks in dem kälteren Apparatteil zu flüssigem Ammoniak verdichtet, und dass

2). durch die darauffolgende Abkühlung des Absorptionswassers das Ammoniak wieder in demselben rasch gelöst und infolge der Druckverminderung die Verdampfung des verflüssigten Ammoniakgases derart beschleunigt wird, dass in kurzer Zeit viel Wärme gebunden bezw. der Umgebung entzogen wird.

Erkl. 607. Bei der Carréschen Eismaschine erzielt man bei einem Verbrauch von 1 kg Steinkohle als Heizmaterial etwa 3 kg Eis.

ζ). Ueber die Entdeckung des Ammoniaks im allgemeinen.

Frage 167. Was kann man über die Entdeckung des reinen Ammoniaks aussagen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des reinen Ammoniaks kann man folgende Aussage machen:

Das Ammoniak, von welchem Verbindungen schon in den ältesten Zeiten bekannt waren, wurde 1716 von dem Chemiker *Kunkel* in Wittenberg zuerst dargestellt.

Einen Unterschied zwischen kohlensaurem Ammoniak und einfachem Ammoniakgas fand 1756 der englische Chemiker *Black* [1]), während *Priestley* [2]) 1744 die ersten Mengen reinen Ammoniakgases über Quecksilber auffing und ihm den Namen „Alcaline air“, d. h. „alkalische Luft“, beilegte.

Ueber die Zusammensetzung des reinen Ammoniaks wurden die ersten zuverlässigen Untersuchungen 1785 von *Berthollet* [3]) ausgeführt, aus welcher Zeit auch die französische Bezeichnung „Ammoniaque“ [4]) stammt.

[1]) Siehe Erkl. 608.
[2]) „ Antwort der Frage 56.
[3]) „ Erkl. 609.
[4]) „ „ 610.

Erkl. 608. *J. Black*, von einer schottischen Familie abstammend, ist 1728 in Bordeaux geboren und war 1756 Professor der Medizin in Glasgow und 1765 Professor der Chemie in Edinburgh, wo er am 16. November 1799 starb.

Erkl. 609. Der sehr verdiente Chemiker *Claude Louis Graf v. Berthollet*, geb. 9. Dezember 1748 zu Talvire in Savoyen und † 6. November 1822, war 1794 Professor an der Normalschule zu Paris.

Erkl. 610. Ueber die Abstammung der Bezeichnung „Ammoniak“ wird ausführliches in demjenigen Abschnitt dieses Lehrbuchs gesagt, welcher über das Chlorammonium handelt.

7). Ueber die wässerige Lösung des Ammoniaks, den sog. Salmiakgeist im allgemeinen.

Frage 168. Aus welchem Material wird das wässerige Ammoniak des Handels, der sogen. Salmiakgeist hauptsächlich dargestellt?

Antwort. Das wässerige Ammoniak des Handels, der sog. Salmiakgeist [1]), wird zum grössten Teil aus dem sog. Gaswasser dargestellt, welches als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung durch trockene Destillation von Steinkohlen gewonnen wird.

[1]) Siehe Erkl. 611.

Erkl. 611. Der Salmiakgeist ist seiner vielseitigen Verwendbarkeit halber sozusagen in der ganzen Welt bekannt. Man hat ihm auch überall und schon in alter Zeit eine grosse Anzahl von Namen beigelegt. In der Medizin führt er die latein. Namen: Liquor ammonii caustici (Aetzammoniak), Ammonium causticum (ätzendes Ammoniak) etc. etc, und in der deutschen Sprache nennt man ihn in der Regel Hirschhorngeist, Salmiakspiritus etc. etc. Auch in den fremden Sprachen hat der Salmiakgeist eine grosse Anzahl von Bezeichnungen. Die gebräuchlichsten hiervon sind: französisch = Ammoniaque liquide; englisch = Solution of ammonia, Hartshornspirits (Hirschhorngeist) etc.; arabisch = Roh el nasciader; spanisch = Amoniaco; holländisch = Vloeibare ammoniak; italienisch = Ammoniaca liquida; russisch = Gidkvi ammoniac; türkisch = Nichadir rouhou; etc.

Frage 169. Worin bestehen im wesentlichen die Verfahren der Salmiakgeistgewinnung im grossen aus Gaswasser?

Antwort. Die hauptsächlichsten Verfahren der Salmiakgeistgewinnung im grossen aus Gaswasser [1]), welches durchschnittlich unter anderem 0,2 bis 3 % freies, kohlensaures und schwefelsaures Ammonium und Chlor- und Schwefelammonium enthält, bestehen im wesentlichen aus folgenden:

1). Man erhitzt in geeignet grossen Destillationsapparaten das Gaswasser für sich allein und treibt dann nur die grössten Ammoniakmengen ab, nämlich das freie und das kohlensaure Ammonium [2]). In dem auf diese Weise gewonnenen ersten Destillat, welches also eine konzentrierte Lösung von freiem und kohlensaurem Ammonium ist, wird das noch an Kohlensäureanhydrid gebundene Ammoniak durch zugesetzten Aetzkalk frei gemacht und hierauf durch eine wieder-

[1]) Siehe Erkl. 612.
[2]) „ „ 613.

Erkl. 612. Ein Teil des Gaswassers wird gleichzeitig mit Teer bei der Abkühlung der durch die trockene Destillation der Steinkohlen entwickelten Dämpfe und der andere Teil bei dem weiteren Waschen des Leuchtgases in dem sog. Scrubber gewonnen.

Erkl 613. Das kohlensaure Ammonium verflüchtigt sich bei der Destillation mit den Wasserdämpfen und dem freien Ammoniak und geht in das Destillat über.

holte Destillation als Salmiakgeist gewonnen.

2). Oder man macht schon in dem Gaswasser durch Zusatz von Aetzkalk alles Ammoniak frei [1]) und treibt dasselbe durch Erwärmen ab.

Die Reinigung des Ammoniaks wird in der Weise bewirkt, dass man die abdestillierten Dämpfe durch sog. Waschflaschen hindurchgehen lässt, welche der Reihe nach mit Olivenöl, Aetznatronlösung und Holzkohle gefüllt sind. Das Olivenöl hält dann hauptsächlich die Teerteile zurück, während von der Aetznatronlösung die Reste von unzersetzt übergegangenen Ammoniumverbindungen zerlegt und von der Holzkohle besonders noch anhängende üble Beigerüche entfernt werden [2]).

[1]) Siehe Erkl. 614.
[2]) „ „ 615.

Erkl. 614. Da der Zusatz von Kalk die Destillation erheblich erschwert, indem der Kalk sehr leicht an den Kesselwandungen festbrennt, so sieht man besonders an Orten, wo das Brennmaterial teuer ist, sehr häufig von der vollständigen Abtreibung bezw. der Gewinnung des an Chlor und Schwefelsäure gebundenen Ammoniaks ab.

Erkl. 615. Die Steinkohle enthält zwar nur bis zu 1,4 % Stickstoff, welcher sich aber nicht aller zu Ammoniak verbindet. Allein infolge der grossen Ausdehnung der Leuchtgasindustrie wird eine derartige Menge ammoniakhaltigen Gaswassers als Nebenprodukt gewonnen, dass mit der daraus dargestellten Ammoniakmenge der Bedarf an Salmiakgeist und Ammoniumverbindungen fast ganz gedeckt wird.

Frage 170. Welchen Anforderungen muss der Salmiakgeist im allgemeinen entsprechen, um als genügend rein zu gelten?

Antwort. Der Salmiakgeist muss, um als genügend rein zu gelten [1]), im allgemeinen folgenden Anforderungen entsprechen:

1). Der Salmiakgeist muss klar, farblos und vollständig flüchtig sein.

2). Seine Mischung mit dem vierfachen Volumen Kalkwasser darf sich nicht trüben, indem ein weisser Niederschlag anzeigen würde, dass in dem Salmiakgeist noch unzersetztes kohlensaures Ammonium vorhanden ist:

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Kohlensaures Ammonium, Calciumhydroxyd, Kohlensaures Calcium, Ammoniak, Wasser

3). Ein Gemenge von 1 Teil Salmiakgeist und 2 Teilen Wasser soll sich auf Zusatz von Schwefelammonium oder oxalsaurem Ammonium nicht trüben. Im ersten Fall würde die Trübung auf eine Verunreinigung durch Blei, Eisen oder Kupfer, und im zweiten Fall auf eine solche durch Kalk schliessen lassen:

[1]) Siehe Erkl. 616.

$CuO(NH_4, OH)_4$	$+ NH_4HS$	$= CuS$	$+ 5NH_3$	$+ 5H_2O$
Kupferoxydammoniak	Schwefelammonium	Schwefelkupfer	Ammoniak	Wasser

$CaCl_2$	$+ (NH_4)_2C_2O_4$	$= 2NH_4Cl$	$+ CaC_2C_4$
Chlorcalcium	Oxalsaures Ammonium	Chlorammonium	Oxalsaures Calcium

4). Wenn reiner Salmiakgeist durch zugesetzte Essigsäure in essigsaures Ammonium[1]) übergeführt ist, so darf in demselben:

a). durch Schwefelwasserstoff keine dunkle Fällung eintreten, welche die Gegenwart von Kupfer und Blei anzeigen würde:

$(C_2H_3O_2)_2Pb$	$+ H_2S$	$= PbS$	$+ 2C_2H_4O_2$
Essigsaures Blei	Schwefelwasserstoff	Schwefelblei	Essigsäure

b). durch salpetersaures Baryum ein weisser Niederschlag nicht entstehen, welcher die Gegenwart von schwefelsaurem Ammonium bestätigen würde:

$(NH_4)_2SO_4$	$+ Ba(NO_3)_2$	$= BaSO_4$	$+ 2(NH_4)NO_3$
Schwefelsaures Ammonium	Salpetersaures Baryum	Schwefelsaures Baryum	Salpetersaures Ammonium

c). nach Ansäuerung mit noch etwas Salpetersäure auf Zusatz von salpetersaurem Silber eine milchige Trübung eine Verunreinigung mit Chlor bezw. Chlorammonium nicht erkennen lassen:

NH_4Cl	$+ AgNO_3$	$= AgCl$	$+ (NH_4)NO_3$
Chlorammonium	Salpetersaures Silber	Chlorsilber	Salpetersaures Ammonium

5). Wird Salmiakgeist mit Salpetersäure neutralisiert, d. i. in salpetersaures Ammonium[2]) übergeführt, so muss die eingedampfte Flüssigkeit einen farblosen und in höherer Temperatur vollkommen flüchtigen Rückstand hinterlassen. Ein gelbbraun gefärbter Rückstand würde eine Verunreinigung des Salmiakgeistes durch brenzliche Stoffe und eine violette Färbung die Gegenwart von Anilin, Toluidin etc., welche sich aus Teer gebildet hatten, erkennen lassen[3]).

---

[1]) Siehe Erkl. 617.
[2]) „ „ 618.
[3]) „ „ 619.

Erkl. 616. Die zu fordernde Reinheit des Salmiakgeistes hängt natürlich von der Verwendung desselben ab. Da nun in der Technik sehr häufig nur einzelne Beimengungen nachteilig sind und der Preis auch von dem Grad der Reinheit abhängt, so kann man in dieser Richtung die Prüfung beschränken und in Rücksicht auf andere nicht nachteilige Verunreinigungen billigere Preisstellung erzielen.

Erkl. 617. Die Essigsäure verbindet sich direkt mit dem Ammoniak, wie durch folgende chemische Formel dargestellt wird:

NH_3	$+ C_2H_4O_2$	$= C_2H_3(NH_4)O_2$
Ammoniak	Essigsäure	Essigsaures Ammonium

Erkl. 618. Die Bildung von salpetersaurem Ammonium findet wie folgt statt:

NH_3	$+ HNO_3$	$= (NH_4)NO_3$
Ammoniak	Salpetersäure	Salpetersaures Ammonium

Da nun das salpetersaure Ammonium bei höherer Temperatur vollständig flüchtig ist, so würde ein feuerbeständiger Rückstand eine Beimengung von andern Salzen darthun.

Erkl. 619. Die Verunreinigungen des Salmiakgeistes rühren zum Teil von der ungenügenden Reinigung der Dämpfe durch die sog. Waschflaschen bei der Destillation und zum Teil von den metallenen Apparatteilen her.

Frage 171. Was kann man über den Ammoniakgehalt der wässerigen Ammoniaklösung, d. i. den sog. Salmiakgeist des Handels, im allgemeinen aussagen?

Erkl. 620. Bei der Fabrikation des Salmiakgeistes nimmt man hinsichtlich des Ammoniakgehalts auf die Entfernung des Absatzgebiets und die Jahreszeit des Versands Rücksicht. Es erscheint nicht vorteilhaft, für den weiten Transport schwachen Salmiakgeist zu wählen, da die an Ort und Stelle leicht zu ersetzenden Wassermengen die Transportkosten verteuern. Andererseits muss man aber auch berücksichtigen, dass sich für den Versand in der heissen Jahreszeit ein allzusehr konzentrierter Salmiakgeist nicht eignet, indem das Lösungsverhältnis des Ammoniaks in hohem Masse von der Temperatur beeinflusst wird, so dass in den heissen Tagen sehr leicht ein Platzen der Gefässe eintreten kann.

Antwort. Ueber den Ammoniakgehalt der wässerigen Ammoniaklösung, d. i. den sog. Salmiakgeist des Handels, kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Da das Volumen der wässerigen Lösung sich mit der Absorption des Ammoniaks vergrössert, so erscheint das spezifische Gewicht (Volumengewicht) des Salmiakgeistes um so kleiner, je mehr Ammoniak in demselben aufgelöst oder enthalten ist. Man kann daher an dem spezifischen Gewicht einer wässerigen Ammoniaklösung, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, den Ammoniakgehalt derselben erkennen.

Es hat sich denn auch im Handel allgemein der Brauch eingeführt, die Stärke oder den Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes durch das spezifische Gewicht zu bezeichnen. Die gangbarsten Stärken [1]) sind folgende:

0,911	spezifisches Gewicht	= 25 %	Ammoniakgehalt,
0,925	„ „	= 20 „	„ „
0,960	„ „	= 10 „	„ „

[1]) Siehe Erkl. 620.

---

8). Tabelle

über den Gehalt der wässerigen Ammoniaklösung (Salmiakgeist) an Ammoniak (NH_3) bei verschiedenem spezifischem Gewicht und einer Temperatur von + 14° C., von Carius.

Spezifisches Gewicht	Ammoniak-prozente	Spezifisches Gewicht	Ammoniak-prozente	Spezifisches Gewicht	Ammoniak-prozente	Spezifisches Gewicht	Ammoniak-prozente
0,8844	**36,0**	**0,9052**	**27,0**	**0,9314**	**18,0**	**0,9631**	**9,0**
0,8848	35,8	0,9057	26,8	0,9321	17,8	0,9639	8,8
0,8852	35,6	0,9063	26,6	0,9327	17,6	0,9647	8,6
0,8856	35,4	0,9068	26,4	0,9333	17,4	0,9654	8,4
0,8860	35,2	0,9073	26,2	0,9340	17,2	0,9662	8,2
0,8864	**35,0**	**0,9078**	**26,0**	**0,9347**	**17,0**	**0,9670**	**8,0**
0,8868	34,8	0,9083	25,8	0,9353	16,8	0,9677	7,8
0,8872	34,6	0,9089	25,6	0,9360	16,6	0,9685	7,6
0,8877	34,4	0,9094	25,4	0,9366	16,4	0,9693	7,4
0,8881	34,2	0,9100	25,2	0,9373	16,2	0,9701	7.2
0,8885	**34,0**	**0,9106**	**25,0**	**0,9380**	**16,0**	**0,9709**	**7,0**
0,8889	33,8	0,9111	24,8	0,9386	15,8	0,9717	6,8
0,8894	33,6	0,9116	24,6	0,9393	15,6	0,9725	6,6
0,8898	33,4	0,9122	24,4	0,9400	15,4	0,9733	6,4
0,8903	33,2	0,9127	24,2	0,9407	15,2	0,9741	6,2
0,8907	**33,0**	**0,9133**	**24,0**	**0,9414**	**15,0**	**0,4749**	**6,0**
0,8911	32,8	0,9139	23,8	0,9420	14,8	0,9757	5,8
0,8916	32,6	0,9145	23,6	0,9427	14,6	0,9765	5,6
0,8920	32,4	0,9150	23,4	0,9434	14,4	0,9773	5,4
0,8925	32,2	0,9156	23,2	0,9441	14,2	0,9781	5,2
0,8929	**32,0**	**0,9162**	**23,0**	**0.9449**	**14,0**	**0,9790**	**5,0**
0,8934	31,8	0,9168	22,8	0,9456	13,8	0,9799	4,8
0,8938	31,6	0,9174	22,6	0,9463	13,6	0,9807	4,6
0,8943	31,4	0,9180	22,4	0,9470	13,4	0,9815	4,4
0,8948	31,2	0,9185	22,2	0,9477	13,2	0,9823	4,2
0,8953	**31,0**	**0,9191**	**22,0**	**0,9484**	**13,0**	**0,9831**	**4,0**
0,8957	30,8	0,9197	21,8	0,9491	12,8	0,9839	3,8
0,8962	30,6	0,9203	21,6	0,9498	12,6	0,9847	3,6
0,8967	30,4	0,9209	21,4	0,9505	12,4	0,9855	3,4
0,8971	30,2	0,9215	21,2	0,9512	12,2	0,9863	3,2
0,8976	**30,0**	**0,9221**	**21,0**	**0,9520**	**12,0**	**0,9873**	**3,0**
0,8981	29,8	0,9227	20,8	0,9527	11,8	0,9882	2,8
0,8986	29,6	0,9233	20,6	0,9534	11,6	0.9890	2,6
0,8991	29,4	0,9239	20,4	0,9542	11,4	0,9899	2,4
0,8996	29,2	0,9245	20,2	0,9549	11,2	0,9907	2,2
0,9001	**29,0**	**0.9251**	**20,0**	**0,9556**	**11,0**	**0.9915**	**2,0**
0,9006	28,8	0,9257	19,8	0,9563	10,8	0,9924	1,8
0,9011	28,6	0,9264	19,6	0,9571	10,6	0,9932	1,6
0,9016	28,4	0,9271	19,4	0,9578	10,4	0,9941	1,4
0,9021	28,2	0,9277	19,2	0,9586	10,2	0,9950	1,2
0,9026	**28,0**	**0,9283**	**19,0**	**0,9593**	**10,0**	**0,9959**	**1,0**
0,9031	27,8	0,9289	18,8	0,9601	9,8	0,9967	0,8
0,9036	27,6	0,9296	18,6	0,9608	9,6	0,9975	0,6
0,9041	27,4	0,9302	18,4	0,9616	9,4	0,9983	0,4
0,9047	27,2	0,9308	18,2	0,9623	9,2	0,9991	0,2

9). Ueber die chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Stickstoffs.

Frage 172. Welches sind die bis jetzt bekannten chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Stickstoffs?

Erkl. 621. In den Bezeichnungen „Stickstoffmonoxyd", „Stickstoffdioxyd", „Stickstofftrioxyd" etc. sind die Oxydationsstufen, bezw. die Anzahl der verbundenen Sauerstoffatome von den griechischen Zahlwörtern:

„μόνος" (mónos) = einzig, allein,
„δίς" (dis) = doppelt,
„τρίς" (tris) = dreimal,
„τέτταρα" (téttara), in Zusammensetzungen „τέτρα" (tétra) = vier und
„πέντε" (pénte) = fünf

abgeleitet.

Antwort. Die bis jetzt bekannten chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Stickstoffs, sind folgende [1]):

a). N_2O = Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul,
b). NO = Stickstoffdioxyd oder Stickstoffoxyd,
c). N_2O_3 = Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid,
d). NO_2 = Stickstofftetroxyd oder Untersalpetersäure,
e). N_2O_5 = Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid.

[1]) Siehe Erkl. 621.

Frage 173. Was kann man über die chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff im allgemeinen aussagen?

Erkl. 622. Die chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff entstehen sämtlich unter Wärmebindung. Sie lassen sich daher ohne Mitwirkung einer andern Kraft, welche die zur Absorption kommende Wärme ersetzt, nicht darstellen.

Ausführliches hierüber wird in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie gesagt, welches über die „allgemeine oder theoretische Chemie" handelt.

Erkl. 623. Man hat das sog. Daltonsche Grundgesetz über die Verbindungsverhältnisse, in welchem ausgedrückt ist, dass sich die chemischen Elemente nach ihren einfachen unveränderlichen und bestimmten Verbindungsgewichten (Atomgewichten) oder nach Multiplen derselben miteinander verbinden (siehe Antwort der Fragen 17 und 18), in zwei Teile zerlegt. Den ersten Teil des sogen. Grundgesetzes der Verbindungsverhältnisse hat man das Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse oder der einfachen Proportionen genannt, während man den zweiten Teil als das Gesetz der mehrfachen oder multiplen Proportionen bezeichnet hat (siehe Erkl. 624).

Antwort. Ueber die chemischen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff kann man im allgemeinen unter anderem folgendes aussagen:

1). Keine einzige chemische Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff kann durch direkte Vereinigung der Elemente in erheblichen Mengen dargestellt werden [1]). Man gewinnt sie daher nur auf indirektem Weg, indem man ihre elementaren Bestandteile in der Weise aus chemischen Verbindungen, wie z. B. Salpetersäure, frei macht, dass sich dieselben in statu nascendi [2]) vereinigen.

2). Ein Teil der Stickstoffoxyde, nämlich das Stickstofftrioxyd (N_2O_3) und das Stickstoffpentoxyd (N_2O_5), sind saure Oxyde [3]), welche mit Wasser sog. Hydrate oder Säuren bilden, während sich die übrigen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zu Wasser indifferent [4]) verhalten.

3). In allen fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff verhalten sich die Sauerstoffmengen, auf eine gleiche Quan-

[1]) Siehe Erkl. 622.
[2]) „ „ 569.
[3]) „ Antwort der Frage 120 unter 1).
[4]) „ „ „ „ „ „ 2).

tität Stickstoff bezogen, wie 1:2:3:4:5, welche Verhältnisse einen augenscheinlichen Beweis für das sog. Verbindungsgesetz, bezw. das Gesetz der multiplen Proportionen bilden[1]). So verbinden sich:

1). 2 At. = 2 × 14 = **28 Gewt. N** mit 1 At. = 1 × 16 = **16 Gewt. O** zu 44 Gewt. = 1 Molek. N_2O = Stickstoffmonoxyd,

2). 2 At. = 2 × 14 = **28 Gewt. N** mit 2 At. = 2 × 16 = **32 Gewt. O** zu 60 Gewt. = 2 Molek. NO = Stickstoffdioxyd,

3). 2 At. = 2 × 14 = **28 Gewt. N** mit 3 At. = 3 × 16 = **48 Gewt. O** zu 76 Gewt. = 1 Molek. N_2O_3 = Stickstofftrioxyd,

4). 2 At. = 2 × 14 = **28 Gewt. N** mit 4 At. = 4 × 16 = **64 Gewt. O** zu 92 Gewt. = 2 Molek. NO_2 = Stickstofftetroxyd,

5). 2 At. = 2 × 14 = **28 Gewt. N** mit 5 At. = 5 × 16 = **80 Gewt. O** zu 108 Gewt. = 1 Molek. N_2O_5 = Stickstoffpentoxyd.

Drückt man die Gewichtsmengen des Stickstoffs und Sauerstoffs, welche in den einzelnen Verbindungen enthalten sind, in Prozentzahlen aus, d. h. berechnet man die Gewichtsmengen der einzelnen Elementarbestandteile, welche in je 100 Gewichtsteilen der verschiedenen Verbindungen enthalten sind, so kommen die gleichen Verhältnisse, wie in der vorstehenden Aufstellung, zum Vorschein, sobald man die gefundenen Gewichtsprozente auf eine gleiche Stickstoffmenge berechnet. Man erhält dann folgende Verhältniszahlen:

In 100 Gewichtsteilen:		verhalten sich die Gewichtsmengen				auf gleiche Mengen Stickstoff berechnet		
		Stickstoff	:	Sauerstoff		Stickstoff	:	Sauerstoff
1). Stickstoffmonoxyd	=	63,64	:	36,36	=	7	:	4
2). Stickstoffdioxyd	=	46,67	:	53,33	=	7	:	8
3). Stickstofftrioxyd	=	36,84	:	63,16	=	7	:	12
4). Stickstofftetroxyd	=	30,43	:	69,57	=	7	:	16
5). Stickstoffpentoxyd	=	25,93	:	74,07	=	7	:	20

[1]) Siehe die Erkl. 623—626.

Erkl. 624. Das Gesetz der multiplen Proportionen kann man durch folgenden Satz ausdrücken:

„Vereinigt sich ein Element in verschiedenen Gewichtsmengen mit einer bestimmten Gewichtsmenge eines andern Elements zu verschiedenen chemischen Verbindungen, so stehen die in Verbindung getretenen verschiedenen Gewichtsmengen des ersteren Elements untereinander in einfachen Verhältnissen, welche sich durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 etc. ausdrücken lassen, d. h. sie sind immer ganzzahlige Vielfache oder Multiplen des einfachen Verbindungsgewichts (Atomgewichts)" (siehe Erkl. 626).

Erkl. 625. Die Bezeichnung „multiplen Proportionen" kommt von dem latein. „multiplus" = vielfach und dem latein. „proportio" = das Verhältnis. Die Wörter bezeichnen also die „vielfachen Verhältnisse" oder die „Verhältnisse der Vielfachen".

Erkl. 626. Der Chemiker und Physiker *John Dalton*, geb. 5. September 1766 zu Eaglesfield in Cumberland, 1793 Professor in Manchester und † daselbst 27. April 1844, hat sich um die Entwickelung der atomistischen Theorie besonders verdient gemacht.

a). Ueber das Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul.

Formel = N_2O. Molekulargewicht = 44.

α). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Stickstoffmonoxyds im allgemeinen.

Frage 174. Wie lässt sich das Stickstoffmonoxyd darstellen oder gewinnen?

Antwort. Das Stickstoffmonoxyd lässt[1]) sich auf mehrfache Weise darstellen oder gewinnen.

So entsteht es unter anderem bei der Einwirkung von gekörntem Zink, Zinn oder Eisenfeile etc. auf verdünnte Salpetersäure, wie in folgender Gleichung dargestellt ist:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{10\,HNO_3} + \underset{\text{Zink}}{4\,Zn} = \underset{\text{Salpetersaures Zink}}{4\,Zn(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{N_2O}$$

und in mehr oder weniger reinem Zustand und in verschieden grossen Mengen bei der Reduktion der sauerstoffreicheren Stickstoffoxyde überhaupt.

Am reinsten und bequemsten lässt sich das Stickstoffmonoxyd jedoch darstellen durch Zersetzen des salpetersauren Ammoniums ($(NH_4)NO_3$) mittels Wärme[2]).

[1]) Siehe Erkl. 627.
[2]) „ Experiment 91.

Erkl. 627. Freies Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul findet sich in nachweisbaren Mengen in der Natur nicht vor.

Frage 175. Worauf beruht die bequeme Darstellung von reinem Stickstoffmonoxyd aus salpetersaurem Ammonium, und wie kann man dieselbe experimentell ausführen?

Antwort. Die bequeme Darstellung von reinem Stickstoffmonoxyd aus salpetersaurem Ammonium beruht darauf, dass das letztere beim langsamen Erhitzen, wie in folgender Gleichung dargestellt ist, in Stickstoffmonoxyd und Wasser zerfällt:

$$\underset{\text{Salpetersaures Ammonium}}{(NH_4)NO_3} = \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{N_2O} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Um die vorstehend erwähnte Darstellung von reinem Stickstoffmonoxyd experimentell auszuführen, kann man unter anderem wie folgt verfahren:

Experiment 91. Man stelle sich vorerst den durch die Figur 119 dargestellten Apparat zusammen, indem man eine kleinere Glasretorte A, welche mit der Gasleitungsröhre R versehen ist, mit dem einen Teil auf den mit Drahtnetz belegten Tragring des Stativs

Erkl. 628. Bei der Aufstellung des durch die Figur 119 dargestellten Apparats achte man darauf, dass das Ende des Retortenhalses eine genügende Neigung erhält, indem sonst das darin sich verdichtende Wasser nach dem heissen Retortenboden bei A zurückfliesst und dann ein Zerspringen desselben veranlasst.

Erkl. 629. Da das hygroskopische salpetersaure Ammonium (Ammoniumnitrat) in der Regel sehr feucht ist, so erscheint es besonders praktisch, dasselbe vor dem Gebrauch in einer Porzellanschale unter Umrühren bis zum Schmelzen zu erhitzen und dann auf einem trockenen kalten Porzellanteller (Scherben einer Porzellanschale) auszugiessen und die erstarrte Masse in kleinen Stücken zerschlagen zu verwenden.

Erkl. 630. Bei nebenstehendem Experiment 91 ist bei einem allzuraschen Erhitzen, abgesehen vom Zerspringen der Retorte, die Gefahr vorhanden, dass die Zersetzung des Ammoniumnitrats plötzlich und unter Explosion erfolgt. Es schmilzt nämlich zuerst das Salz und zersetzt sich unter der Erscheinung des Siedens. Da nun hierbei infolge der Wasserbildung Wärme frei wird, so kann die dadurch hervorgerufene Temperaturerhöhung die Zersetzung bis zur explosiven Heftigkeit steigern, wenn man nicht von Zeit zu Zeit die äussere Wärmezufuhr unterbricht, d. i. die Gasflamme entfernt.

Erkl. 631. Man verwendet zum Auffangen des Stickstoffmonoxyds warmes Wasser, da es von kaltem Wasser in erheblichen Mengen (bei 15° = 0,778 Volumen) absorbiert wird.

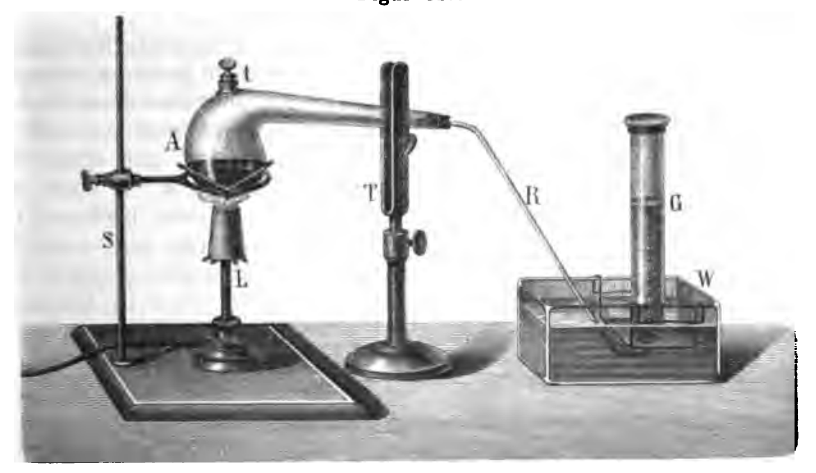
Erkl. 632. Soll das nebenstehende Experiment 91 unterbrochen werden, so muss zuerst und bevor das Erhitzen eingestellt wird, die Gasleitungsröhre R aus dem Wasser der pneumatischen Wanne W oder der Stopfen aus dem Tubulus t entfernt werden, da sonst Sperrwasser in die erhitzte Retorte übersteigt.

S setzt und mit dem andern Teil in den Träger T einklemmt[1]). Hierauf fülle man in die Retorte A durch den Tubulus t circa 10 g geschmolzenes und in kleine Stückchen zerschlagenes salpetersaures Ammonium[2]), erwärme dasselbe mittels der Gaslampe L anfangs gelinde und dann so lange allmählich steigend[3]), bis das Salz schmilzt und sich Gasblasen bilden, jedoch mit der Vorsicht, dass eine allzustürmische Gasentbindung und ein starkes Aufschäumen des geschmolzenen Ammoniumnitrats nicht stattfindet, indem sonst noch andere Gase, wie Stickstoff etc. gebildet werden. Das sich aus dem zerfallenden Ammoniumnitrat entwickelnde Stickstoffmonoxydgas wird über warmem[4]) Wasser von 30—40° C., womit der Auffangcylinder G und die pneumatische Wanne W gefüllt werden, aufgefangen und gewonnen, während die gebildeten Wasserdämpfe von dem Sperrwasser kondensiert bezw. zurückgehalten werden.

Achtet man darauf, dass eine Ueberhitzung nicht stattfindet, und unterbricht[5]) man den Versuch, nachdem der grösste Teil des Ammoniumnitrats zersetzt ist, so gewinnt man auf diese Weise aus 10 g salpetersaurem Ammonium circa $2^1/_2$ l reines Stickstoffmonoxydgas.

[1]) Siehe Erkl. 628.
[2]) „ „ 629.
[3]) „ „ 630.
[4]) „ „ 631.
[5]) „ „ 632.

Figur 119.



β). Ueber die Eigenschaften des Stickstoffmonoxyds oder Stickstoffoxyduls im allgemeinen.

Frage 176. Worin bestehen die bemerkenswertesten Eigenschaften des Stickstoffmonoxyds oder Stickstoffoxyduls?

Antwort. Die bemerkenswertesten Eigenschaften des Stickstoffmonoxyds oder Stickstoffoxyduls [1]), welches aus 63,64 % Stickstoff und 36,36 % Sauerstoff zusammengesetzt ist, bestehen unter anderem in folgendem:

1). Das Stickstoffmonoxyd (N_2O) ist ein farbloses Gas von eigentümlich süsslichem Geruch und Geschmack und hat ein Volumengewicht von 22,0 auf Wasserstoff = 1 und von 1,5269 auf atmosphärische Luft = 1 bezogen. Bei einer Temperatur von 0° C. und einem Barometerdruck von 766 mm wiegen 1000 kcm (1 l) = 1,9745 g.

2). Es lässt sich durch Druck zu einer leichtbeweglichen farblosen Flüssigkeit verdichten [2]), welche bei 0° ein spezifisches Gewicht von 0,9004 hat und unter gewöhnlichem Luftdruck bei — 88 bis 90° ins Sieden gerät, um sich dann langsam zu verflüchtigen [3]). Seine Verflüssigung erfolgt:

bei einer Temperatur von +40° durch einen Druck von circa 83 Atmosphären,
„ „ „ „ 0° „ „ „ „ „ „ 30 „
„ „ „ „ —25° „ „ „ „ „ „ 20 „

3). In flüssigem Zustand verdampft das Stickstoffmonoxyd unter einer Temperaturherabminderung bis zu — 105° und erstarrt dabei zum Teil, infolge der beträchtlichen Temperaturherabminderung, zu einer weissen lockeren, schneeartigen Masse [4]). Erfolgt aber diese Verdampfung des flüssigen Stickstoffmonoxyds im luftleeren Raum und mit etwas Schwefelkohlenstoff gemischt, so sinkt die Temperatur bis zu dem höchsten bis jetzt erzielten Kältegrad von — 140° C. [5])

4). Das Stickstoffmonoxyd ist in Wasser weniger, mehr aber in Alkohol löslich. Es absorbiert das Wasser bei 0° = 1,3, bei 10° = 0,92 und bei 20° = 0,67

Erkl. 633. Das Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul führt unter anderem noch folgende Namen: Nitrogenoxür, Stickoxydul, Lustgas, Lachgas, Azotprotoxyd, Protoxyde d'azote, Oxyde nitreux, Gaz hilarant etc. etc. In der Technik ist das Stickstoffmonoxyd allgemein unter dem Namen Lachgas bekannt.

Erkl. 634. Die Verdichtung des Stickstoffmonoxyds kann man mit dem durch die Figur 21 dargestellten Apparat von *Cailletet*, wie in dem Experiment 17 angegeben ist, sehr leicht ausführen.

Erkl. 635. Lässt man in flüssiges Stickstoffmonoxyd während des Verdampfens Quecksilber eintropfen, so gefriert dasselbe augenblicklich. In geschlossener Röhre mit Wasser zusammengebracht, vermischt sich das flüssige Stickstoffmonoxyd, aber nicht in jedem Verhältnis.

Erkl. 636. Setzt man gleichzeitig eine mit flüssigem Stickstoffmonoxyd gefüllte verschlossene Röhre in das im luftleeren Raum verdampfende Stickstoffmonoxyd, so scheiden sich in der ersteren sehr bald Kristalle ab.

[1]) Siehe Erkl. 633.
[2]) „ „ 634.
[3]) „ „ 635.
[4]) „ „ 636.
[5]) „ „ 347.

Volumen und der Alkohol circa viermal soviel Stickstoffmonoxydgas [1]).

5). Beim Erhitzen über 500° und beim Durchleiten des elektrischen Funkenstroms zersetzt sich das Stickstoffmonoxyd in seine elementaren Bestandteile Stickstoff und Sauerstoff [2]). Die Zersetzung erfolgt aber unter Explosion und Feuerschein, wenn das Gas durch einen Schlag mit einem 500 kg schweren Hammer in geschlossener Röhre komprimiert oder durch Knallquecksilber entzündet wird.

6). Mit anderen brennbaren Gasen und besonders mit Wasserstoff vermischt entzündet, verbrennt es wie sog. Knallgas unter lautem Knall [3]).

7). Das Stickstoffmonoxyd unterhält die Verbrennung, d. h. es zerfällt ziemlich leicht in Sauerstoff und Stickstoff, und verbrennen Phosphor, Eisen, Schwefel, Kohle etc., wenn sie entzündet oder zum intensiven Glühen erhitzt werden, in reinem Stickstoffmonoxydgas ähnlich wie in Sauerstoff mit glänzendem Licht; ein glimmender Holzspan kommt in ihm zum Entflammen und eine brennende Kerze brennt darin fort [4]).

8). Mit $^1/_4$ bis 1 Volumen atmosphärischer Luft vermischt eingeatmet, wirkt das Stickstoffmonoxyd angenehm berauschend und erzeugt zuerst einen Zustand von ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und allgemeiner Heiterkeit, begleitet von Träumereien, und später Gefühllosigkeit und Unempfindlichkeit gegen Schmerzen [5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 637.
[2]) „ „ 638.
[3]) „ „ 639.
[4]) „ die Experimente 92, 93 und 94.
[5]) „ Erkl. 640.

Erkl. 637. Von **absolutem** Alkohol wird das Stickstoffmonoxydgas in noch höherem Masse **absorbiert**. Man hat auch früher versucht, diese Eigenschaft praktisch zu verwerten, indem die alkoholische Lösung sich lange Zeit unzersetzt aufbewahren lässt. Das Stickstoffmonoxydgas lässt sich nämlich durch Verdünnung der alkoholischen Lösung mit Wasser im Bedarfsfall sehr bequem wieder ausscheiden.

Erkl. 638. Werden 2 **Volumen** Stickstoffmonoxydgas zersetzt, so **vergrössert** sich das Volumen **um die Hälfte**:

$$2\,N_2O\,(2\text{ Vol.}) = 2\,N_2\,(2\text{ Vol.}) + O_2\,(1\text{ Vol.})$$

indem aus 2 Molekulen oder 2 Volumen Stickstoffmonoxyd = 2 Molekule oder 2 Volumen Stickstoff und 1 Molekul oder 1 Vol. Sauerstoff entstehen.

Wird aber das Stickstoffmonoxyd durch Entziehung des Sauerstoffs zersetzt oder desoxydiert, z. B mittels Kalium, so entstehen aus 1 Volum oder 1 Molekul = 1 Volum oder 1 Molekul Stickstoff und das Volum ändert sich nicht:

$$N_2O\,(1\text{ Volum}) + K_2 = \text{festes } K_2O + N_2 = 1\text{ Volum oder 1 Molekul.}$$

Erkl. 639. Das Stickstoffmonoxyd ist für sich **allein nicht brennbar**. Mit dem gleichen Volumen **Wasserstoff** vermischt **entzündet**, bewirkt es eine **heftige Explosion**.

Erkl. 640. Das **reine** Stickstoffmonoxydgas ist mit **atmosphärischer Luft vermischt** im stande, unter den nebenerwähnten Erscheinungen die **Atmung nur eine kurze Zeit ohne Gefahr zu unterhalten**. Eine längere Atmung in einer Atmosphäre von grösserem Stickstoffmonoxydgehalt ist nicht nur nachteilig, sondern gefährlich und wirkt schliesslich tödlich.

Frage 177. Welche Versuche geben darüber Aufschluss, dass **Stickstoffmonoxyd die Verbrennung zu unterhalten vermag**, und dass **brennbare** Körper, wenn sie **entzündet** oder **genügend erhitzt** sind, in **reinem** Stickstoffmonoxydgas unter **gesteigertem Lichtglanz** verbrennen?

Antwort. Darüber, dass **Stickstoffmonoxyd die Verbrennung zu unterhalten vermag**, und dass **brennende** Körper, wenn sie **entzündet** oder **genügend erhitzt** sind, in **reinem** Stickstoffmonoxydgas unter **gesteigertem Lichtglanz** verbrennen, geben unter anderem folgende Versuche Aufschluss:

Figur 120.



Figur 121.



Experiment 92. Hält man in ein mit Stickstoffmonoxyd gefülltes Glasgefäss

a). ein vorher entzündetes Stückchen Phosphor, welches in einem ausgehöhlten und an einem Draht befestigten Stückchen Kreide liegt, siehe Figur 120,

oder

b). ein spiralförmig gewundenes Stück Uhrfeder, welches entweder zum intensiven Glühen erhitzt ist oder unten ein Stück entzündeten Feuerschwamm trägt, siehe Figur 121,

so verbrennt der Phosphor bezw. die Eisenspirale im Stickstoffmonoxydgas, ähnlich wie in einer Sauerstoffatmosphäre, mit strahlendem Licht.

Figur 122.



Experiment 93. Bringt man aber in ein mit Stickstoffmonoxydgas gefülltes Glasgefäss ein Stückchen Schwefel, welches an einem Draht befestigt ist und hält dasselbe noch schwach brennend in das Stickstoffmonoxydgas, so erlöscht der brennende Schwefel sofort, indem die durch den noch schwach brennenden Schwefel entwickelte Wärme nicht ausreicht, das Stickstoffmonoxyd in den die Verbrennung unterhaltenden Sauerstoff und Stickstoff zu spalten.

Reicht man nun ein stark brennendes Stück Schwefel oder noch besser, wie in der Figur 122 dargestellt ist, mittels eines Drahts ein brennendes Stück sog. Schwefelschnitte in das Stickstoffmonoxyd, so genügt die entwickelte Wärme zur Zersetzung des Stickstoffmonoxyds und es findet eine lebhafte Verbrennung des Schwefels statt.

Figur 123.



Experiment 94. Wird ferner in einen mit der Oeffnung nach unten gekehrten und mit Stickstoffmonoxydgas gefüllten Glascylinder, wie in der Figur 91 angedeutet ist, eine brennende Kerze eingeschoben, oder wie in der Figur 123 veranschaulicht ist, in den aufrecht stehenden Cylinder ein glimmender Holzstab eingesenkt, so brennt die Kerze im Stickstoffmonoxyd weiter und der glimmende Holzstab kommt zum Entflammen und verbrennt mit strahlendem Licht.

Das letztere findet auch statt, wenn man, wie die Figur 124 darstellt, in dem an dem Stativ A befestigten Reagenscylinder B salpetersaures Ammonium erhitzt und in das entwickelte Stickstoffmonoxydgas, siehe Experiment 91, den glimmenden Holzstab C eintaucht[1]).

---

[1]) Siehe Erkl. 641.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles,** was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.



Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte 1—266

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

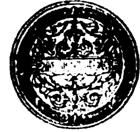
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

320. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie
und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 311. — Seite 209—224.
Mit 10 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 311. — Seite 209—224. Mit 10 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

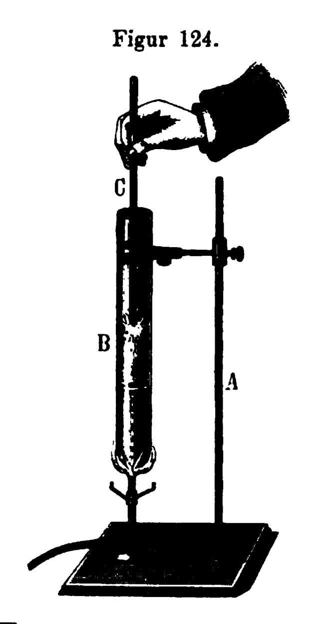
Erkl. 641. Da die Verbrennung in Stickstoffmonoxyd mit ähnlicher Lebhaftigkeit wie in Sauerstoff vor sich geht, so kann unter Umständen ein Zweifel darüber entstehen, welches von beiden Gasen vorhanden ist (siehe Erkl. 207). Es lassen sich aber beide Gase wie folgt sehr leicht von einander unterscheiden:

Wird in einen Glascylinder, welcher z. B. in einer pneumatischen Wanne steht und zur Hälfte mit einem dieser beiden Gase gefüllt ist, farbloses Stickstoffdioxyd (NO, siehe den folgenden Abschnitt) eingeleitet, so bilden sich sofort rotbraune Dämpfe, wenn der Cylinder Sauerstoff enthalten hat, indem sich Stickstoffdioxyd mit Sauerstoff wie folgt zu Stickstofftetroxyd verbindet:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{NO_2}$$

Enthielt aber der Cylinder Stickstoffmonoxyd, so findet eine chemische Verbindung mit dem eingeleiteten Stickstoffdioxyd nicht statt und das Gasgemisch bleibt farblos.

Figur 124.



γ). Ueber die Verwertung des Stickstoffmonoxyds oder Stickstoffoxyduls im allgemeinen.

Frage 178. Zu welchen Zwecken wird das Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul hauptsächlich verwertet?

Antwort. Das Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul wird unter anderem hauptsächlich zu folgenden Zwecken verwertet:

1). Als Einatmung mit $^1/_4$ Volumen atmosphärischer Luft vermischt zur Betäubung bezw. Erzeugung von Gefühllosigkeit bei chirurgischen Operationen von kürzerer Dauer, so hauptsächlich in der Zahnheilkunde, in welcher es allgemein unter der Bezeichnung „Lachgas" Anwendung findet [1]), und

2). in Form kondensierten oder flüssigen Stickstoffmonoxyds, sowohl für sich allein als auch mit Schwefelkohlenstoff, Aether etc. vermischt, als Mittel zur Erzielung der grössten Kälte, die zu erzeugen bis jetzt möglich ist, bei der Verflüssigung oder Verdichtung schwer kondensierbarer Gase, wie Wasserstoff, Sauerstoff etc. [2]), da es bei dem Uebergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand grosse Verdunstungskälte erzeugt.

Erkl. 642. Das Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul (Lachgas) wird jetzt in vollkommen reinem Zustand in grosser Menge fabrikmässig dargestellt und in starken schmiedeisernen und kupfernen Flaschen von circa 850 g Inhalt = 431 Liter Gas unter einem Druck von 50 Atmosphären verflüssigt in den Handel gebracht.

Die Betäubung mit sogen. Lachgas ist, wenn dasselbe mit $^1/_4$ bis 1 Volumen Luft vermischt verwendet wird, von kurzer Dauer und im allgemeinen gefahrlos. Sie tritt in der Regel nach $^1/_2$ bis 1 Minute langem Einatmen ein. Zu einer vollständigen Betäubung sind durchschnittlich 20—25 Liter Stickstoffmonoxydgas erforderlich, von welchem das Liter auf circa 8—9 Pfennige zu stehen kommt.

Ueber die Anwendung des Stickstoffmonoxydgases als Betäubungsmittel hat *Andrews* folgende vergleichende Zusammenstellung gemacht: Bei der Anwendung von

1). Chloroform kommen auf 2723 Betäubungen 1 Todesfall,

2). Chloroform und Aether gemischt kommen auf 5588 Betäubungen 1 Todesfall,

3). Methylendichlorid kommen auf 7000 Betäubungen 1 Todesfall,

---

[1]) Siehe Erkl. 642.
[2]) „ „ 347.

4). Aether kommen auf 23000 Betäubungen 1 Todesfall,

5). Stickstoffmonoxyd (Lachgas) kommen auf 75000 Betäubungen 0 Todesfall.

δ). Ueber die Entdeckung des Stickstoffmonoxyds oder Stickstoffoxyduls im allgemeinen.

Frage 179. Was kann man über die Entdeckung des Stickstoffmonoxyds oder Stickstoffoxyduls im allgemeinen aussagen?

Erkl. 643. Die Reduktion des Stickstoffdioxyds (NO) durch feuchtes Eisen kann man durch folgende Gleichung schematisch darstellen:

$$6NO + 2Fe + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3N_2O$$

Stickstoffdioxyd	Eisen	Wasser	Eisenoxydhydrat	Stickstoffmonoxyd

Es sei aber hierbei bemerkt, dass sich bei der Reduktion des Stickstoffdioxyds mittels feuchten Eisens ausser Eisenoxydhydrat auch noch andere Eisen-Sauerstoffverbindungen bilden, worüber in einem späteren Abschnitt ausführliches gesagt wird. Die vorstehend erwähnte Methode hat auch keine praktische Bedeutung, da sie zur vorteilhaften Darstellung erheblicher Mengen reinen Stickstoffmonoxyds nicht geeignet ist.

Erkl. 644. Sir *Humphry Davy*, geb. 17. Dezember 1778 zu Penzance in Cornwall, † 29. Mai 1829 in Genf, war 1802 Professor der Chemie in London.

Antwort. Ueber die Entdeckung des Stickstoffmonoxyds oder Stickstoffoxyduls kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Die ersten Mengen Stickstoffmonoxyds (N_2O) wurden 1772 von *Priestley* [1]) gewonnen, indem er Stickstoffdioxyd (NO) durch feuchtes Eisen, mit welchem er es längere Zeit in Berührung gelassen hatte, reduzierte [2]).

Die Eigenschaft des Stickstoffmonoxyds, eingeatmet berauschend zu wirken bezw. Gefühllosigkeit zu erzeugen, wurde im Jahr 1800 von *Davy* [3]) beobachtet.

[1]) Siehe Antwort der Frage 56.
[2]) „ die Erkl. 643 und 502.
[3]) „ Erkl. 644.

---

b). Ueber das Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd.

Formel = NO. Molekulargewicht = 30.

α). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Stickstoffdioxyds im allgemeinen.

Frage 180. In welcher Weise kann man reines Stickstoffdioxyd (NO) darstellen oder gewinnen?

Erkl. 645. Das Stickstoffdioxyd führt unter andern noch folgende Namen: Nitrogendioxyd, Stickstoffoxyd, Stickstoffmonoxyd etc. Ebenso wird die Formel für dasselbe von andern Autoren durch N_2O_2 statt NO ausgedrückt. Um Verwechselungen zu vermeiden, achte man daher bei Benützung anderer Lehrbücher stets darauf, dass sich im Stickstoffdioxyd (NO) die miteinander verbundenen Atome Sauerstoff und Stickstoff zu einander wie 1 : 1 = 2 : 2 verhalten, während im Stickstoffmonoxyd (N_2O) mit 2 Atomen Stickstoff nur 1 Atom Sauerstoff = 2 : 1 in Verbindung getreten ist.

Das Verhältnis der miteinander verbundenen Atome ist daher:

a). im Stickstoffmonoxyd (N_2O) = 2N : 1O

b). im Stickstoffdioxyd (NO) = 1N : 1O = 2N : 2O

Antwort. Reines Stickstoffdioxyd [1]) (NO) kann man unter anderem darstellen oder gewinnen:

1). Durch Auflösen von Kupfer (Cu) in Salpetersäure (HNO_3) [siehe Experiment 95];

2). durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxydul ($FeSO_4$) und Salpetersäure [siehe Experiment 96];

3). durch Erhitzen von Eisenchlorür ($FeCl_2$), salpetersaurem Kalium (KNO_3) und Chlorwasserstoffsäure (HCl) [siehe Experiment 97] [2]).

[1]) Siehe Erkl. 645.
[2]) „ „ 646.

Erkl. 646. Stickstoffdioxyd lässt sich ausserdem noch gewinnen:

1). Durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Salpetersäure:

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

Salpetersäure	Schwefligsäureanhydrid	Wasser	Schwefelsäure	Stickstoffdioxyd

2). Durch Glühen eines Gemisches von Salpeter, Chromoxyd und kohlensaurem Kalium unter Abschluss der atmosphärischen Luft:

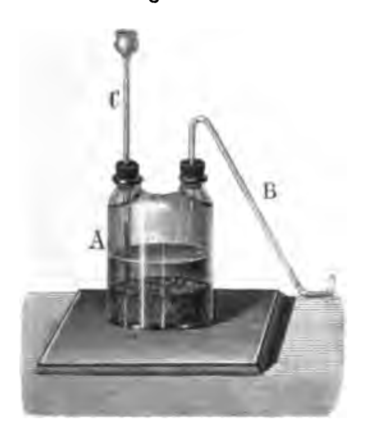
$$2KNO_3 + Cr_2O_3 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + CO_2 + 2NO$$

Salpetersaures Kalium	Chromoxyd	Kohlensaures Kalium	Chromsaures Kalium	Kohlensäureanhydrid	Stickstoffdioxyd

---

Frage 181. Wie kann man die verschiedenen Darstellungsmethoden des Stickstoffdioxyds durch Versuche veranschaulichen?

Figur 125.



Erkl. 647. Man kann bei nebenstehendem Experiment 95 zur Entwickelung von Stickstoffdioxyd aus Salpetersäure ausser Kupfer auch noch andere Metalle, wie Quecksilber, Silber etc. verwenden. Allein schon der Billigkeit halber wendet man in der Regel Kupfer an.

Antwort. Die verschiedenen Darstellungsmethoden des Stickstoffdioxyds (NO) kann man unter anderem durch folgende Versuche veranschaulichen:

1). Darstellung aus Kupfer und Salpetersäure.

Experiment 95. Man bringe in die zweihalsige, circa 1 Liter haltende Woulfsche Flasche A, siehe Figur 125, Kupferdrehspäne oder Schnitzel von Kupferblech [1]) und verschliesse dieselbe mit durchbohrten Kautschukstopfen, von welchen der eine mit der fast bis auf den Boden der Flasche A reichenden Trichterröhre C und der andere mit der ʅ förmigen Gasleitungsröhre B versehen ist. Hierauf giesse man durch die Trichterröhre C zu dem Kupfer der Flasche A zuerst soviel Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht, dass das Kupfer von derselben vollständig bedeckt wird, und dann allmählich so lange rohe konzentrierte Salpetersäure, bis eine lebhafte Gasentwickelung stattfindet. Wird die Gasentbindung derart stürmisch, dass ein Uebersteigen der Flüssigkeit droht, so vermindere man dieselbe durch Nachfüllen von Wasser; lässt die Gasentwickelung nach, so giesse man von neuem konzentrierte Salpetersäure in die Trichterröhre C.

Das aus der Röhre B entweichende Gas ist dann Stickstoffdioxyd (NO), welches sich infolge Einwirkung von Kupfer und Salpetersäure aufeinander, wie nachstehende Gleichung darstellt, bildet:

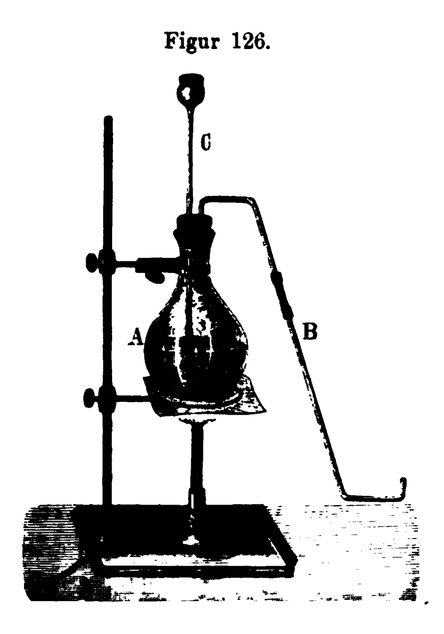
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Kupfer	Salpetersäure	Salpetersaures Kupfer	Wasser	Stickstoffdioxyd

Die ersten Gasmengen lasse man entweichen, indem dieselben mit rotbraunen

[1]) Siehe Erkl. 647.

Figur 126.



Erkl. 648. Da die durch Experiment 95 angegebene Methode der Stickstoffdioxydgewinnung aus Kupfer und Salpetersäure die bequemere und ergiebigere ist, so hat die in dem Experiment 96 angegebene Methode eine mehr theoretische Bedeutung, indem sie sich nur zur Darstellung von kleineren Mengen eignet.

Erkl. 649. Die nebenstehende Methode der Stickstoffdioxydgewinnung aus Eisenchlorür, Chlorwasserstoffsäure und Salpeter hat insofern eine praktische Bedeutung, als die dabei zur Verwendung kommenden Materialien billig sind. Das bei Experiment 97 in grösster Menge zur Verwendung kommende Eisenchlorür wird nämlich bei vielen chemischen Operationen, so bei der Schwefelwasserstoffdarstellung, als Nebenprodukt gewonnen. Was nun die Mengen der einzelnen Substanzen anbelangt, so genügt es, nach Prof. Dr. *Heumann*, der Theorie nach, wenn man bei der Stickstoffdioxyddarstellnng folgende Verhältnisse einhält bezw. gleichhaltige Lösungen verwendet:

17,5 g Eisen (Draht, Nägel, Eisenfeile oder sonstige Eisenabfälle) in 71,0 g roher Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung mit der gleichen Menge Salzsäure verdünnt und dann mit 10,5 g Salpeter gemischt.

Dämpfen von Stickstofftetroxyd vermischt sind, welches durch die im Apparat noch vorhandene atmosphärische Luft gebildet wird [1]), und leite das nach kurzer Zeit austretende reine Stickstoffdioxyd in Glasgefässe, die mit Wasser gefüllt und in einer pneumatischen Wanne aufgestellt sind.

2). Darstellung aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Salpetersäure.

Experiment 96. Schüttet man in den an einem Stativ befestigten Glaskolben A, siehe Figur 126, etwas grob zerstossenes schwefelsaures Eisenoxydul, sog. Eisenvitriol ($FeSO_4$), verschliesst dann den Glaskolben A mit zweifach durchbohrtem und mit der Trichterröhre C und der Gasleitungsröhre B versehenen Kautschukstopfen, so bildet sich Stickstoffdioxyd (NO), sobald man konzentrierte Salpetersäure durch die Trichterröhre C zu dem Eisenvitriol giesst. Der dabei stattfindende chemische Prozess wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} +$$
$$\underset{\text{Salpetersaures Eisenoxyd}}{Fe_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO}$$

Die schon in der Kälte stattfindende Stickstoffdioxydentwickelung kann man durch langsames Erwärmen der entstandenen schwarzbraunen Flüssigkeit beschleunigen und das erhaltene reine Gas, wie in dem Experiment 95 angegeben ist, auffangen [2]).

3). Darstellung aus Eisenchlorür und salpetersaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure.

Experiment 97. Füllt man den Glaskolben A, siehe Figur 126, $^1/_3$ voll mit Eisenchlorürlösung ($FeCl_2$) und fügt derselben circa die Hälfte des Gewichts roher konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (HCl) und $^1/_{10}$ Gewichtsteil salpetersaures Kalium hinzu [3]) und erwärmt man hierauf das Ganze allmählich so lange, bis das Gemisch eine schwarzbraune Färbung annimmt, so entweicht ein regelmässiger Strom von Stickstoffdioxyd. Die Gaslampe unter dem Glaskolben A entferne man, sobald die Flüssigkeit aufzuschäumen beginnt, indem nunmehr die Gasentbindung auch ohne

[1]) Siehe Erkl. 641.
[2]) „ „ 648.
[3]) „ „ 649.

Erwärmung von selbst fortschreitet. Das Stickstoffdioxyd, welches sich nach der Gleichung:

$$6\,FeCl_2 + 2\,KNO_3 + 8\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + 4\,H_2O + 2\,NO$$

Eisenchlorür, Salpetersaures Kalium, Chlorwasserstoffsäure, Eisenchlorid, Chlorkalium, Wasser, Stickstoffdioxyd

ausscheidet, wird, wie bei dem Experiment 95 bereits erwähnt ist, aufgefangen und gewonnen.

β). Ueber die Eigenschaften des Stickstoffdioxyds oder Stickoxyds im allgemeinen.

Frage 182. Welche Eigenschaften sind für das Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd im allgemeinen besonders charakteristisch?

Antwort. Für das Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd (NO) sind im allgemeinen unter anderem folgende Eigenschaften besonders charakteristisch[1]):

1). Das Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd, welches aus 46,67 % Stickstoff und 53,33 % Sauerstoff besteht, und von welchem bei 766 mm Barometerdruck 1 L = 1,3436 g wiegt, hat ein Volumengewicht von 15 auf Wasserstoff = 1 und von 1,039 auf atmosphärische Luft = 1 bezogen.

2). Es ist ein neutral reagierendes und farbloses Gas, welches sich bei einer Temperatur von — 11° unter einem Druck von 104 Atmosphären und bei einer Temperatur von + 8° unter einem Druck von 270 Atmosphären verflüssigen lässt[2]).

3). Von Wasser wird das Stickstoffdioxyd nur wenig absorbiert[3]), jedoch begierig und in grösserer Menge und unter Bewirkung einer dunkeln Färbung von Eisenoxydullösungen (siehe Experiment 98)[4]).

4). In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Stickstoffdioxyd unter wechselseitiger Zersetzung und Bildung von salpetriger Säure in reichlichem Masse. Die dabei entstehende Lösung zeigt dann die merkwürdige Erscheinung, je nach der Konzentration der angewandten Salpetersäure eine braune, gelbe, grüne oder blaue Färbung anzunehmen (siehe Experiment 99).

Erkl. 650. Das Wort „charakteristisch" kommt von dem griech. „χαρακτήρ" (charaktēr) = die Eigentümlichkeit und bezeichnet, dass die Eigenschaften eigentümlich, unterscheidend oder bezeichnend sind.

Erkl. 651. Die schwierige Verflüssigung des Stickstoffdioxyds hat *Cailletet* auf die im Experiment 17 näher angegebene Weise mit dem durch die Figur 21 dargestellten Apparat dadurch bewerkstelligt, dass er das bei —11° mit einem Druck von 104 Atmosphären konzentrierte Gas sich plötzlich ausdehnen liess (siehe Erkl. 204).

Erkl. 652. Bei einem Barometerdruck von 760 mm löst 1 Volumen Wasser:

bei 0°	= 0,31606	Volumen Stikstoffdioxyd,
„ 4°	= 0,30290	„ „
„ 10°	= 0,28609	„ „
„ 15°	= 0,27478	„ „
„ 20°	= 0,26592	„ „

Erkl. 653. Die Eigenschaften der Eisenoxydullösungen, Stickstoffdioxyd zu lösen und sich dabei braun zu färben, benützt man einesteils, um andere Gase, wie z. B. Lachgas oder Stickstoffmonoxyd (siehe Abschnitt 9a) von Stickstoffdioxyd zu befreien, und anderenteils, um Salpetersäure und deren Verbindungen, aus welchen es sich bildet, nachzuweisen. Im ersteren Fall leitet man die zu reinigenden Gase durch Waschflaschen, welche mit Eisenoxydullösung, z. B. Eisenvitriollösung gefüllt sind, oder schüttelt dieselben mit diesen Lösungen; im andern Fall mischt man in einem Reagensröhrchen z. B. Eisenvitriollösung ($FeSO_4$) mit dem gleichen Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure und lässt dann nach dem Abkühlen langsam, und ohne dass sich die Flüssigkeiten mischen, die zu prüfende Lösung, z. B. Wasser, welches mit einigen Tropfen Salpeterlösung versetzt ist, in das Reagensröhrchen fliessen. Es entsteht dann an der Berührungs-

---

[1]) Siehe Erkl. 650.
[2]) „ „ 651.
[3]) „ „ 652.
[4]) „ „ 653.

stelle eine braune Färbung, indem die aus dem Salpeter freigemachte Salpetersäure sich unter Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Stickstoffdioxyd zersetzt, von welchen sich das letztere in einem andern Teil schwefelsauren Eisenoxyduls (Eisenvitriol) mit brauner Farbe löst.

Erkl. 654. Da das Stickstoffdioxyd (NO oder N_2O_2) zweimal soviel Sauerstoff als das Stickstoffmonoxyd (N_2O) enthält und durch Wärme leichter in Sauerstoff und Stickstoff zerlegt wird, so sollte man doch meinen, dass in ihm die Verbrennung leichter und lebhafter stattfinden müsste. Allein dieses ist nicht der Fall, indem bei der Zersetzung des Stickstoffdioxyds durch Wärme nur ein Teil des freigemachten Sauerstoffs zur Verbrennung gelangt, während ein anderer Teil sich mit unzersetztem Stickstoffdioxyd nach der Gleichung:

$$NO + O = NO_2$$

zu Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure) verbindet, ein Körper, zu dessen Zersetzung bezw. Verbrennung eine bedeutend höhere Temperatur erforderlich ist.

Erkl. 655. Die Versuche über die Brennbarkeit von Körpern in Stickstoffdioxydgas kann man auf dieselbe Weise, wie beim Stickstoffmonoxyd angegeben ist, ausführen (siehe Erkl. 656).

Erkl. 656. Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffgas und Stickstoffdioxyd verbrennt mit schöner bläulicher Flamme unter Ausstrahlung eines chemisch besonders wirksamen Lichts.

Erkl. 657. Da das Stickstoffdioxyd (NO) sich mit Sauerstoff sofort zu Untersalpetersäure oder Stickstofftetroxyd (NO_2) nach der Gleichung:

$$NO + O = NO_2$$

verbindet, so kann es in der Natur nicht vorkommen. Es lässt sich auch aus diesem Grund weder der Geruch noch der Geschmack feststellen.

Erkl. 658. Ueber das Hydroxylamin (NH_3O) wird in einem späteren Abschnitt ausführliches gesagt.

5). In Berührung mit Sauerstoff oxydiert es sich sofort zu Untersalpetersäure und bildet dann rotbraune Dämpfe, welche Eigenschaft auch dazu benützt wird, die Gegenwart von freiem Sauerstoff sowohl für sich allein als auch in Gasgemischen nachzuweisen (siehe die Experimente 100 und 101) [1].

6). Das Stickstoffdioxyd ist im stande, die Verbrennung einiger Körper zu unterhalten, sofern dieselben genügend erhitzt worden sind und die entwickelte Verbrennungstemperatur hoch genug steigt, um auch die weiter entstehenden Verbindungen zu zersetzen [2]. Brennender Phosphor und stark glühende Kohle verbrennen daher in Stickstoffdioxydgas ähnlich wie in Sauerstoff mit lebhaftem Glanz, während eine brennende Kerze und brennender Schwefel in demselben alsbald wieder verlöschen [3]. Es kann auch die Atmung nicht unterhalten und Tiere ersticken in Stickstoffdioxydgas [4].

7). Seine Mischung mit freiem Wasserstoff verbrennt, wenn sie entzündet wird, mit grünlicher Flamme zu Wasser und Stickstoff und wird von erhitztem feinzerteiltem Platin, platiniertem Asbest und Eisenoxyd zu Ammoniak und Wasser übergeführt, während nascierender Wasserstoff mit Stickstoffdioxyd Hydroxylamin [5]) bildet (siehe Experiment 102).

[1]) Siehe Erkl. 641.
[2]) „ „ 654.
[3]) „ „ 655.
[4]) „ „ 657.
[5]) „ „ 658.

Frage 183. Wie kann man die Absorption des Stickstoffdioxyds durch Eisenoxydulsalzlösungen experimentell darthun?

Antwort. Experiment 98. Die Absorption des Stickstoffdioxyds durch Eisenoxydulsalzlösungen kann man unter anderem experimentell darthun, wenn man einen Glaskolben, welcher mit einer Lösung von 1 Teil schwefelsaurem Eisenoxydul ($FeSO_4$) in 10 Teile Wasser gefüllt ist und in einer pneumatischen Wanne steht, durch einen raschen Strom zur Hälfte mit Stickstoffdioxydgas füllt, denselben dann mit

Erkl. 659. Erwärmt man eine mit Stickstoffdioxyd gesättigte Lösung von Eisenvitriol, so entweicht das absorbierte Gas und kann wieder aufgefangen werden. Da das auf diese Weise wieder gewonnene Stickstoffdioxyd vollkommen rein ist, so lässt sich die vorerwähnte Methode mit Vorteil auch praktisch verwerten.

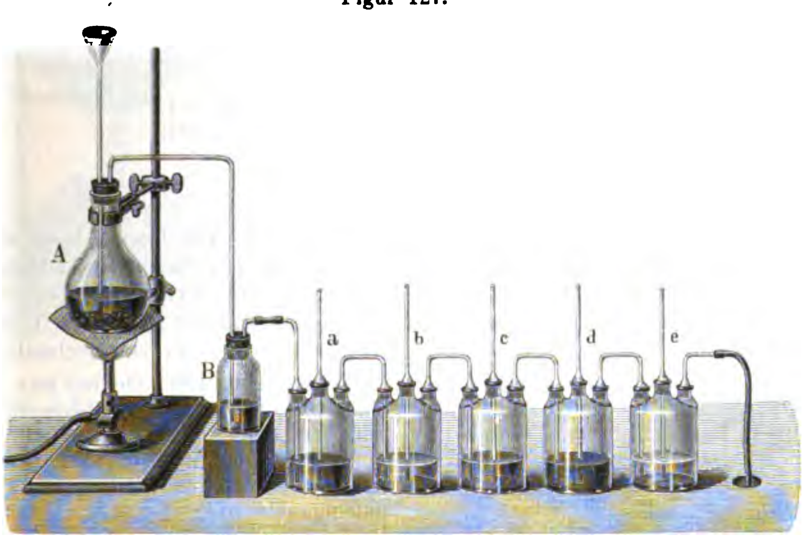
dem Ballen der Hand verschliesst und tüchtig schüttelt. Es absorbiert dann die Eisenvitriollösung das Stickstoffdioxyd und färbt sich schwarzbraun und der Glaskolben haftet infolge des entstandenen gasleeren Raums an der Hand fest. Zieht man nun an dem mit der Oeffnung unter Wasser getauchten Glaskolben die verschliessende Hand weg, so dringt das Wasser mit Gewalt in den Kolben[1]).

[1]) Siehe Erkl. 659.

Frage 184. Mittels welchen Versuchs kann man die Absorption des Stickstoffdioxyds durch Salpetersäure unter verschiedener Farbenbildung demonstrieren?

Antwort. Die Absorption des Stickstoffdioxyds durch Salpetersäure unter verschiedener Farbenbildung kann man unter anderem mittels folgenden Versuchs demonstrieren:

Figur 127.



Erkl. 660. Da Kork und Kautschuk bei dem nebenstehenden Experiment 99 von den sich bildenden sauren Dämpfen stark angegriffen werden, so verwende man Leitungs- bezw. Verbindungsröhren etc., welche in die Tubulaturen der Woulfschen Flaschen eingeschliffen sind. Nur bei dem Entwickeler A und der Waschflasche B kann man ohne Gefahr der Zerstörung Kautschukstopfen verwenden. Man thut aber gut, die eingeschliffenen Glasröhren vor dem Einstecken mit etwas Fett zu bestreichen, indem dieselben sonst in der Regel etwas Gas durchlassen und auch ausserdem sich häufig nur schwierig wieder herausnehmen lassen.

Experiment 99. Man giesse in die durch eingeschliffene[1]) Leitungsröhren miteinander verbundenen und mit Sicherheitsröhren versehenen Woulfschen Flaschen a, b, c, d und e, siehe Figur 127, soviel Salpetersäure von verschiedener Stärke bezw. verschiedenem spezifischem Gewicht, dass dieselben bis etwa zu $^1/_3$ gefüllt sind, und zwar Säure von 1,50 in a, von 1,45 in b, von 1,35 in c, von 1,25 in d und schliesslich von 1,10 spezifischem Gewicht in die Flasche e, an deren letztem Tubulus ein Kautschukschlauch befestigt ist,

[1]) Siehe Erkl. 660.

Erkl. 661. Wird konzentrierte Salpetersäure mit Stickstoffdioxyd gesättigt, so bilden sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} = \underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{N_2O_3} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2}$$

Die salpetrige Säure ist aber unbeständig und zerfällt wieder wie folgt:

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2\,NO$$

während das Stickstofftrioxyd (N_2O_3) sich in der Salpetersäure mit braunroter Farbe löst und dann die sogen. rauchende Salpetersäure darstellt.

Erkl. 662. Um bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 99 in der Flasche d, siehe Figur 127, die blaue Färbung recht schön zu erzielen, empfiehlt es sich, die Woulfsche Flasche d in Kühlwasser mit Eis zu stellen.

welcher die entweichenden gesundheitsschädlichen Dämpfe von Untersalpetersäure in einen Abzug oder ins Freie leitet.

Hierauf verbinde man den Glaskolben A, worin sich Kupferdrehspäne befinden, mit der etwas Wasser zum Zurückhalten mitgerissener und durch Kupfer grüngefärbter Salpetersäuretröpfchen enthaltenden Waschflasche B, und letztere wiederum mit der Woulfschen Flasche a. Giesst man nun mittels der Trichterröhre zu dem Kupfer des Glaskolbens A Salpetersäure, so entwickelt sich, wie in dem Experiment 95 bereits dargethan ist, Stickstoffdioxyd, welches die Waschflasche B passiert, um von der Salpetersäure in den Woulfschen Flaschen, welche es der Reihe nach durchströmt, zum grössten Teil absorbiert zu werden[1]).

Man wird dann die Wahrnehmung machen, dass sich die Salpetersäure entsprechend ihrer Konzentration verschieden färbt, und zwar in a braun, in b gelb, in c grün und in d blau[2]), während die am meisten verdünnte Säure in e die Farbe nicht ändert.

---

[1]) Siehe Erkl. 661.
[2]) „ „ 662.

Frage 185. Wie kann man mittels eines einfachen Versuchs die Oxydation des neutral reagierenden Stickstoffdioxyds durch atmosphärische Luft bequem veranschaulichen?

Figur 128.



Antwort. Die Oxydation des neutral reagierenden Stickstoffdioxyds durch atmosphärische Luft kann man mittels folgenden einfachen Versuchs bequem veranschaulichen:

Experiment 100. Oeffnet man einen mit Stickstoffdioxyd gefüllten Glascylinder und hält man dann, wie in der Figur 128 ausgeführt ist, unmittelbar nach dem Entfernen des Verschlusses einen schwach angefeuchteten blauen Lackmuspapierstreifen in den Glascylinder, so werden folgende Erscheinungen eintreten:

1). In dem Masse, als die atmosphärische Luft zu dem Stickstoffdioxyd des Glascylinders eindringt, bilden sich, siehe Figur 128, infolge Oxydation braune Dämpfe von Stickstofftetroxyd oder Untersalpetersäure (NO_2), welche das blaue Lackmuspapier nach unten fortschreitend, und soweit sie es berühren, röten.

2). An demjenigen Teil des blauen Lackmuspapiers, welcher sich in dem noch reinen und nicht oxydierten Stickstoffdioxyd des unteren Glascylinderraums befindet, verändert sich, zum Zeichen der neutralen Reaktion des Stickstoffdioxyds, seine Farbe

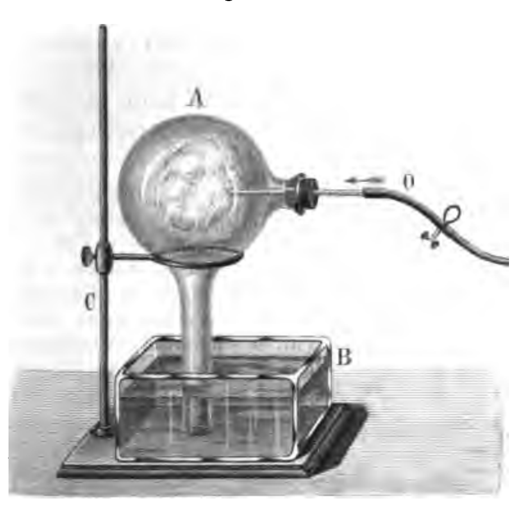
nicht, sondern es bleibt vor wie nach und so lange blau, bis auch diese Gasmengen von der vordringenden atmosphärischen Luft erreicht werden.

Frage 186. Auf welchem Weg kann man das Verhalten des Stickstoffdioxyds zu reinem Sauerstoff experimentell zeigen?

Antwort. Das Verhalten des Stickstoffdioxyds zu reinem Sauerstoff kann man auf folgendem Weg experimentell zeigen:

Experiment 101. Den durch die Figur 129 dargestellten Glasballon A, welcher an der Seite einen Tubulus hat, der mit durchbohrtem Kautschukstopfen versehen, worin eine Glasröhre mit daran befestigtem und durch einen Quetschhahn verschlossenemKautschukschlauch O eingeschoben ist, fülle man vorerst vollständig mit Wasser und stelle denselben mit Hilfe des Stativs C derart in die pneumatische Wanne B, dass die Oeffnung unter Wasser taucht.

Figur 129.



Hierauf leite man so lange Stickstoffdioxyd in den Glasballon A, bis das Wasser aus demselben verdrängt bezw. derselbe mit reinem Stickstoffdioxyd vollkommen gefüllt ist, und lasse ihn dann, die untere Oeffnung tief unter Wasser tauchend, in der ursprünglichen Stellung stehen. Alsdann verbinde man den an der Glasröhre des Ballons A befestigten Kautschukschlauch O mit einem Gasometer, welcher Sauerstoff enthält.

Lässt man jetzt durch Oeffnen des Quetschhahnens am Kautschukschlauch O einen Augenblick lang einen kräftigen Strom Sauerstoff in den Glasballon A eintreten, so füllt sich derselbe momentan mit dunkelbraunroten Dämpfen von Stickstofftetroxyd (NO_2), welches sich wie folgt gebildet hat:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2\,NO_2}$$

Wenige Sekunden darnach und nachdem im ersten Moment des Einströmens von Sauerstoff einige Gasblasen aus dem Halse des Glaskolbens A herausgetreten sind, steigt dann in demselben das Wasser sprudelnd in die Höhe, indem es das Stickstofftetroxyd absorbiert und in Stickstoffdioxyd und Salpetersäure zersetzt. Es wird aber die dabei gebildete Salpetersäure vom Wasser aufgelöst und zurückgehalten, während derjenige Teil des wieder zurückgebildeten Stickstoffdioxyds sich im oberen Teil des Glasballons sammelt. Man kann daher mit ein und der-

Erkl. 663. Bei nebenstehendem Experiment 101 bildet sich aus Stickstoffdioxyd (NO) und Sauerstoff (O) gasförmiges Stickstofftetroxyd oder sog. Untersalpetersäure (NO_2):

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

Die Untersalpetersäure (Stickstofftetroxyd) zerfällt aber in eiskaltem Wasser unter Bildung von salpetriger Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3):

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

Da aber auch die salpetrige Säure (HNO_2) unbeständig ist, so vereinigen sich 3 Molekule derselben zu 1 Molekul Salpetersäure und 1 Molekul Wasser unter Wiederausscheidung zweier Molekule des oxydierten ursprünglichen Stickstoffdioxyds (NO):

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2\,NO$$

Wird nun das gebildete Stickstofftetroxyd (NO_2) in dem Glasballon A, siehe Figur 129, durch Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur absorbiert, so kommt die Bildung von salpetriger Säure in der Regel kaum zu stande

und kann man dann den ganzen chemischen Vorgang viel kürzer durch folgende Gleichungen darstellen:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

$$\underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{3\,NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{NO}$$

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

u. s. w.

selben Stickstoffdioxydfüllung sowohl das Verhalten des Stickstoffdioxyds zu reinem Sauerstoff, als auch die Zersetzung des gebildeten Stickstofftetroxyd durch Wasser so oft zeigen, bezw. den ganzen Vorgang so oft wiederholen, bis schliesslich alles Stickstoffdioxyd in Salpetersäure übergeführt, d. h. der Glasballon A vollkommen mit Wasser angefüllt ist[1]).

[1]) Siehe Erkl. 663.

Frage 187. Durch welches Verfahren kann man experimentell darthun, dass Stickstoffdioxyd durch Wasserstoff bei Berührung mit feinzerteiltem und erhitztem Platin oder Eisenoxyd in Ammoniak übergeführt wird?

Antwort. Dass **Stickstoffdioxyd** durch **Wasserstoff bei Berührung mit feinzerteiltem und erhitztem Platin oder Eisenoxyd in Ammoniak übergeführt wird**[1]), kann man durch folgendes Verfahren experimentell darthun:

Experiment 102. Man verbinde mittels der Leitungsröhre b den Stickstoffdioxydentwickeler A, siehe Figur 130, mit der leeren und durch dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossenen Glasflasche B, dem sog. Mischungsgefäss, von welchem die Glasröhre c nach einer Kugelröhre führt, die in d und e Platinschwamm, platinierten Asbest[2]) oder frischgefälltes und gutgetrocknetes Eisenoxyd enthält. Dann schiebe man die Röhre a, an welcher sich ein Kautschukschlauch befindet, der nach einem Wasserstoffentwickeler oder Gasometer, der mit Wasserstoff gefüllt ist, führt, in das Mischungsgefäss B bis zum Boden herab, damit durch das Sinken des schwereren Stickstoffdioxyds und das Steigen des Wasserstoffs eine bessere Vermischung verursacht wird.

Figur 130.



Hierauf lasse man nach dem Mischungsgefäss B bezw. durch den ganzen Apparat so lange Wasserstoff und Stickstoffdioxyd, welches man durch Eingiessen von Salpetersäure zu dem Kupfer des Glaskolbens A, wie bei Experiment 95 angegeben, entwickelt, einströmen, bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist und braune

Erkl. 664. Das nebenstehend angegebene Experiment 102 kann man auch mit dem durch die Figur 112 dargestellten Apparat (siehe Antwort der Frage 160) ausführen. Man hat dann nur nötig, den Kolben A mit Kupferdrehspänen und Salpetersäure zu füllen und die Röhre L mittels Gummischlauch mit einem Wasserstoffentwickeler oder einem Gasometer, der mit Wasserstoff gefüllt ist, zu verbinden.

[1]) Siehe die Erkl. 564 und 664.
[2]) „ „ „ 477, 597 und 598.

Dämpfe aus der Kugelröhre nicht mehr entweichen.

Erwärmt man nun, wie in der Figur 130 dargestellt ist, das Pulver in d und e, nachdem man den Wasserstoffstrom etwas verstärkt hat, so gerät der Platinschwamm bezw. das Eisenoxydpulver in d und e plötzlich ins Glühen und die Substitution [1]) des Sauerstoffs im Stickstoffdioxyd durch Wasserstoff ist im Gang, d. h. das Stickstoffdioxyd wird wie folgt in Ammoniak übergeführt:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{5H_2} = \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Dann vermehre oder vermindere man die Wasserstoffzufuhr [2]) bezw. durch Hilfe von Wärme oder neuen Salpetersäuremengen die Stickstoffdioxydentwickelung so lange, bis das Pulver in d und e auch nach dem Entfernen der Gaslampe noch fortglüht, was der Fall ist, sobald das übergeleitete Gasgemisch aus circa 2 Volumen Stickstoffdioxyd und 5 Volumen Wasserstoff besteht.

Das gebildete Ammoniak kann man sowohl am Geruch wie auch an dem Verhalten zu gerötetem Lackmuspapier oder einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, welchen man an die Ausströmungsöffnung der Kugelröhre de hält, leicht erkennen.

[1]) Siehe Erkl. 665.
[2]) „ „ 666.

Erkl. 665. Das Wort „Substitution" kommt von dem latein. „sūbstitŭo" = ersetzen, an eines andern Stelle setzen, und bezeichnet in diesem Fall, dass im Stickstoffdioxyd (NO) das eine Atom Sauerstoff durch 3 Atome Wasserstoff substituiert oder ersetzt worden ist, wodurch sich aus NO = NH_3 oder Ammoniak bildete.

Erkl. 666. Will man bei nebenstehendem Experiment 102 das Wasserstoffgas ohne Gasometer und direkt aus einem Entwickeler zuführen, so empfiehlt es sich, einen genügend grossen Apparat, etwa den Kippschen, siehe Figur 46, zu verwenden, indem der Wasserstoffstrom mindestens doppelt so stark sein muss als der des Stickstoffdioxyds.

γ). Ueber die Verwertung des Stickstoffdioxyds oder Stickoxyds im allgemeinen.

Frage 188. Welche Verwertung findet das Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd im allgemeinen?

Antwort. Das Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd findet im allgemeinen eine sehr beschränkte und kaum nennenswerte Verwertung. Ausser der Anwendung zu rein wissenschaftlichen Zwecken, wie z. B. zur Unterscheidung von Sauerstoff von andern und sich besonders bei Verbrennungsversuchen ähnlich verhaltenden Gasen, und zum Nachweis von geringen Spuren und zur Entfernung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen und Apparaten [1]) hat man versucht, dasselbe unter anderem zur Erzeugung von chemisch wirksamem Licht zum Photographieren bei Nacht und in dunkeln Räumen, wie Höhlen etc. zu verwenden, indem man es in besonderen

[1]) Siehe Erkl. 641.

Erkl. 667. Wenn Stickstoffdioxydgas in die Flamme einer Lampe, welche durch Schwefelkohlenstoff (CS_2) gespeist ist, eingeleitet wird, so brennt dieselbe mit bläulich weissem und stark leuchtendem Licht. Das letztere enthält dann eine solche Menge chemisch wirksamer Strahlen, dass man mit Hilfe eines solchen Lichts bei fehlendem Tageslicht photographieren und chemische Zersetzungen hervorrufen kann, welche sonst nur unter dem Einfluss von direktem Sonnenlicht oder elektrischem Licht eintreten. Das gewöhnliche Gas-, Oel-, Kerzen- und Petroleumlicht hat diese Wirkung nicht.

Lampen mit Schwefelkohlenstoffdampf vermischt verbrannte. Allein auch diese praktische Verwertung in der Industrie ist jetzt durch das elektrische Licht vollständig verdrängt worden [1]).

[1]) Siehe Erkl. 667.

δ). Ueber die Entdeckung des Stickstoffdioxyds oder Stickoxyds im allgemeinen.

Frage 189. Was ist im allgemeinen über die Entdeckung des Stickstoffdioxyds oder Stickoxyds bekannt?

Erkl. 668. *Joh. Bapt. van Helmont*, geb. 1577 zu Brüssel, † 30. Dezember 1644, war Arzt und Philosoph und wandte sich später dem Studium der Chemie zu. Er befand sich in dem Glauben, das Mittel zur Verlängerung des Lebens gefunden zu haben. Er stellte den Satz auf, dass alles Leben und die Erzeugung aller Geschöpfe durch eine Grundkraft, die er „Archeus“ nannte, bewirkt und regiert werde, und dass letztere das Erzeugte bis zu seinem Untergang nicht verlasse. *Van Helmont* soll auch bereits das Ammoniak und das kohlensaure Ammoniak gekannt und die Bezeichnung „Gas“ für luftförmige Körper zuerst gebraucht haben.

Antwort. Ueber die Entdeckung des Stickstoffdioxyds oder Stickoxyds ist im allgemeinen unter anderem bekannt, dass *van Helmont* [1]) dasselbe schon anfangs des siebzehnten Jahrhunderts bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle beobachtete.

Als bestimmte chemische Verbindung soll es nach einigen 1772 von *Hales* entdeckt worden sein. Genauere Untersuchungen über das Stickstoffdioxyd wurden 1772 von *Priestley* gemacht, der es in der Eudiometrie [2]) verwendete.

[1]) Siehe Erkl. 668.
[2]) „ „ 547.

c). Ueber das Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid.

Formel = N_2O_3. Molekulargewicht = 76.

α). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 190. Welches sind die hauptsächlichsten Darstellungsmethoden des Stickstofftrioxyds?

Antwort. Die hauptsächlichsten Darstellungsmethoden des Stickstofftrioxyds sind folgende:

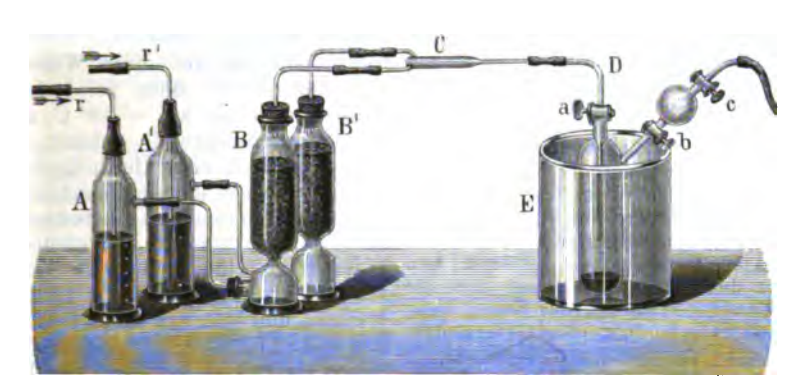
1). Man vermischt 4 Volumen Stickstoffdioxydgas mit 1 Volumen Sauerstoffgas und verdichtet das gebildete Stickstofftrioxyd in abgekühlten Glasgefässen (siehe Experiment 103).

2). Man lässt auf arsenige Säure oder Stärkemehl konzentrierte Salpetersäure einwirken und kondensiert das abdestillierende Stickstofftrioxydgas ebenfalls durch Einwirkung von Kälte (siehe Experiment 104).

Frage 191. In welcher Weise kann man verfahren, um die Darstellung des Stickstofftrioxyds aus Stickstoffdioxyd und Sauerstoff durch ein Experiment zu erläutern?

Antwort. Um die Darstellung des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids (N_2O_3) aus Stickstoffdioxyd (NO) und Sauerstoff (O) durch ein Experiment zu erläutern, kann man wie folgt verfahren:

Figur 131.



Experiment 103. Man verbinde mittels Gummischlauch zwei Gasometer, wovon der eine Stickstoffdioxydgas und der andere Sauerstoff enthält, mit den Leitungsröhren r und r[1] des durch die Figur 131 dargestellten Apparats. Letzterer besteht aus zwei Paar Trockenapparaten, wovon A und A[1] mit konzentrierter Schwefelsäure, B und B[1] mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefüllt sind, und deren Gasausströmungsröhren sich in der gabelförmigen Röhre C vereinigen, an welcher die Kondensationsröhre D, die in dem Glasgefäss E durch eine Kältemischung [1]) von Eis und Kochsalz etc. gekühlt wird, mittels Kautschukschlauch befestigt ist.

Dann lasse man, nachdem die Hähne a, b und c der Kondensationsröhre D offengestellt sind, viermal soviel Stickstoffdioxyd als Sauerstoff in den Apparat einströmen. Dieses kann man sehr leicht und sicher erreichen, wenn man die Gasometerhähne so stellt, dass aus den gleichweiten und gleichtief in die Schwefelsäure eintauchenden Gasleitungsröhren der Trockenflaschen A[1] und A auf 1 Sauerstoffblase 5 Stickstoffdioxydblasen aufsteigen. Es strömen dann die zur Bildung von Stickstofftrioxyd erforderlichen Mengen von Stick-

[1]) Siehe Erkl. 669.

Erkl. 669. Zur Erzeugung von Kälte kann man folgende Mischungen (sog. Kältemischungen) verwenden:

	Sinken des Thermometers von	bis
3 Salpeters. Natrium + 4 Wasser =	$+13{,}2^0$	$-5{,}3^0$
9 Phosphors. Natrium + 4 verdünnte Salpetersäure =	$+10{,}0^0$	$-9{,}0^0$
3 Schwefels. Natrium + 2 verdünnte Salpetersäure =	$+10{,}0^0$	$-10{,}0^0$
1 Chlorkalium + 4 Wasser =		$-11{,}8^0$
1 Salpeters. Ammonium + 1 Wasser =	$+10{,}0^0$	$-15{,}5^0$
5 Salmiak + 5 Salpeter + 8 Glaubersalz + 16 Wasser =	$+10{,}0^0$	$-15{,}5^0$
8 Glaubersalz + 5 konzentr. Salzsäure =	$+10{,}0^0$	$-17{,}0^0$
1 Kaliumsulfocyanat + 1 Wasser =	$+18{,}0^0$	$-21{,}0^0$
1 Kochsalz + 3 Schnee =		$-21{,}0^0$
1 Salmiak + 1 Salpeter + 1 Wasser =	$+8{,}0^0$	$-24{,}0^0$
1 Schnee + 1 verdünnte Schwefelsäure =	$+5{,}0^0$	$-41{,}0^0$
3 Kristallis. Chlorcalcium + 1 Schnee =		$-48{,}5^0$
Feste Kohlensäure + Aether =		$-100{,}0^0$

Stickstoffmonoxyd (siehe Antwort der Fragen 176 und 178).

Erkl. 670. Die Kondensationsröhre D des zu nebenstehendem Experiment 103 benützten Apparats, siehe Figur 131, ist von ziemlich starkem Glas hergestellt. Die mit dem Hahn a versehene Gaszuleitungsröhre ist in der weiteren und den eigentlichen Kondensationsraum herstellenden Röhre eingeschmolzen. Seitlich an der grösseren Röhre befindet sich noch die mit den Hahnen b und c verschlossene kleinere Kugelröhre angeschmolzen. Dieselbe hat den Zweck, kleinere Mengen des Inhalts ohne Gefahr herausgiessen und verwenden zu können.

Neigt man nämlich die Kondensationsröhre D, an welcher alle Hähne geschlossen sind, zur Seite und öffnet dann nur den Hahn b, so strömt Stickstofftrioxyd mit ziemlicher Gewalt in die Kugel infolge des hohen Drucks, welcher in dem nicht mehr in der Kältemischung stehenden Apparat herrscht. Schliesst man dann wieder den Hahn b, so kann man die kleine Stickstofftrioxydmenge der Kugel, wenn man jetzt den Hahn c öffnet, ohne Gefahr, dass der ganze Inhalt ausströmt, herausgiessen.

stoffdioxyd und Sauerstoff jedes für sich getrennt, und zwar das Stickstoffdioxydgas auf dem Weg A B und das Sauerstoffgas auf dem Weg A¹ B¹ durch konzentrierte Schwefelsäure und mit solcher getränkte Bimssteinstückchen und werden von aller Feuchtigkeit befreit, so dass sie in der Röhre C als vollkommen trockene Gase zusammentreffen, sich vermischen und wie folgt sich zu Stickstofftrioxydgas verbinden:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4\,NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{2\,N_2O_3}$$

Indem nun das auf diese Weise gebildete Stickstofftrioxyd- oder Salpetrigsäureanhydridgas nach der auf — 18° C. abgekühlten Kondensationsröhre D gelangt, verdichtet sich dasselbe zu einer tief indigoblauen Flüssigkeit, während die nicht kondensierten Gasmengen durch einen an c befestigten Gummischlauch ins Freie etc. abgeleitet werden.

Hat man eine genügende Menge Stickstofftrioxyd gewonnen, so schliesst man die Hähne a und b an der Kondensatorröhre und löst dieselbe, nachdem man auch die Gasometer abgesperrt hat, von der Röhre C ab und bewahrt sie an einem kühlen Ort auf, wo sich das Stickstofftrioxyd lange Zeit unzersetzt erhält[1]).

[1]) Siehe Erkl. 670.

Frage 192. Durch welchen Versuch kann man die Stickstofftrioxyddarstellung aus Salpetersäure mittels arseniger Säure oder Stärkemehl demonstrieren?

Antwort. Die Stickstofftrioxyddarstellung aus Salpetersäure mittels arseniger Säure oder Stärkemehl kann man durch nachstehenden Versuch demonstrieren:

Experiment 104. In den Glaskolben A, siehe Figur 132, fülle man grobgepulverte arsenige Säure[1]) oder gewöhnliches Stärkemehl und verschliesse denselben mit einem zweifach durchbohrten und mit Trichterröhre und Gasleitungsröhre versehenen Kautschukstopfen. Hierauf befestige man den Glaskolben A an einem Stativ und verbinde denselben, wie die Figur 132 zeigt, mit der U förmigen Röhre B, an welcher die U förmige Kugelröhre C befestigt ist. Von letzterer führt, zur Ableitung der nicht kondensierten Gase, ein Gummischlauch nach einem Abzug oder ins Freie.

Die U förmigen Röhren B und C stehen in Bechergläsern, wovon das erste mit Wasser

Erkl. 671. Die arsenige Säure oder das Arsentrioxyd (As_2O_3) ist zwar ein heftiges Gift, von welchem man bei nebenstehendem Experiment 104 auch die Rückstände des Destillationskolbens A, siehe Figur 132, sicher und an einem unzugänglichen Ort entfernen muss, allein es führt die Verwendung von arseniger Säure bei der Stickstofftrioxyddarstellung schneller als Stärkemehl zum Ziel und liefert auch eine grössere Ausbeute.

[1]) Siehe Erkl. 671.

Erkl. 672. Eine andere einfache und praktische Methode der Stickstofftrioxyddarstellung besteht darin, dass man zu 92 Gewichtsteilen auf — 20° C. abgekühlten Stickstofftetroxyds (N_2O_4, siehe den folgenden Abschnitt) mittels einer zu feiner Spitze ausgezogenen Glasröhre 45 Gewichtsteile Wasser tropfenweise einfliessen lässt und die sich bildende und aus zwei grünen Schichten bestehende Flüssigkeit in einem Destillationsapparat auf + 28° C. erwärmt. Es entweicht dann das ausgeschiedene Stickstofftrioxyd und wird in einer mittels Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen.

Erkl. 673. Soll das Stickstofftrioxyd aufbewahrt werden, so giesse man dasselbe in eine Röhre, welche durch Ausziehen mit einem Trichter versehen wird, siehe Figur 133. Man muss dann aber, nachdem man das Stickstofftrioxyd aus der Kugelröhre C, siehe Figur 132, in den Trichter a gegossen hat, durch Erwärmen des Röhrenteils c mittels der Hand und darauffolgendes Eintauchen in die Kältemischung das Einsaugen vermitteln. Ist dann alles Stickstofftrioxyd in c eingesogen, so verschliesse man die Röhre abc, indem man dieselbe bei b in der Lötrohrflamme abschmilzt.

von + 8° C. und das letztere mit einer Kältemischung von Eis oder Schnee und Kochsalz gefüllt werden. Alsdann lasse man durch die Trichterröhre zu der arsenigen Säure bezw. dem Stärkemehl des Glaskolbens A Salpetersäure von 1,30 spez. Gewicht tropfenweise einfliessen und mässige die durch gelindes Erwärmen eingeleitete chemische Reaktion, indem man die Gasflamme entfernt und den Glaskolben A durch Eintauchen in Wasser etwas abkühlt. Es bilden sich dann infolge wechselseitiger Zersetzung von Arsentrioxyd oder arseniger Säure (As_2O_3) und Salpetersäure (HNO_3) nach der chemischen Gleichung:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 = 2H_2O + N_2O_3 + 2H_3AsO_4$$

Wasser, Stickstofftrioxyd und Arsensäure. wovon sich die geringen Mengen verdampfenden Wassers und Salpetersäure etc. in der auf + 8° C. abgekühlten U förmigen Röhre B ablagern, während die braunen Dämpfe von ziemlich reinem Stickstofftrioxyd in der durch die Kältemischung abgekühlten Kugelröhre C als blaue Flüssigkeit kondensiert werden [1] u. [2]).

[1]) Siehe Erkl. 672.
[2]) „ „ 673.

Figur 132.



Figur 133.



β). Ueber das Vorkommen, die Eigenschaften und die Verwertung des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 193. Was kann man über das Vorkommen, die Eigenschaften und die Verwertung des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber das Vorkommen, die Eigenschaften und die Verwertung des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids (N_2O_3) kann man im allgemeinen unter anderem folgendes aussagen:

Das Stickstofftrioxyd [1]), welches aus 36,84 % Stickstoff und 63,16 % Sauerstoff besteht, kommt in der Natur nicht vor, indem es sich, besonders in Berührung mit Wasser, sehr leicht, und zwar zum Teil in salpetrige Säure (HNO_2) und zum Teil in Salpetersäure (H_2NO_3) und Stickstoffdioxyd (NO) wie folgt zersetzt:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$
$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO$$

Es bildet bei einer Temperatur von — 10° C. eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche leicht flüchtig ist, bei + 2° C. siedet und sich dabei in Form von tiefroten, eigentümlich riechenden und heftig zu Husten reizenden giftigen Gasen verflüchtigt, welche bei höherer Temperatur in Stickstoffdi- und Tetroxyd weiter zerfallen. Das Stickstofftrioxyd bleibt bei einer Abkühlung auf — 30° C. noch flüssig und ist es im übrigen noch wenig bekannt.

Eine praktische Verwertung findet das Stickstofftrioxyd ausser zu wissenschaftlichen Zwecken nicht.

[1]) Siehe Erkl. 674.

Erkl. 674. Das Stickstofftrioxyd führt unter andern noch die Namen Nitrogentrioxyd und Dinitrosyloxyd etc. (siehe Erkl. 645).

---

d). Ueber das Stickstofftetroxyd oder die Untersalpetersäure.

Formel = N_2O_4 und NO_2. Molekulargewicht = 92 und 46.

Frage 194. Welche besondere Eigentümlichkeit zeigt das Stickstofftetroxyd oder die sog. Untersalpetersäure im allgemeinen?

Antwort. Das Stickstofftetroxyd oder auch fälschlich Untersalpetersäure [1]) (N_2O_4 und NO_2) genannt, zeigt die besondere Eigentümlichkeit, in zwei Modifikationen [2]) aufzutreten,

[1]) Siehe Erkl. 675.
[2]) „ die Erkl. 243 und 244.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

321. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 320. — Seite 225—240.
Mit 7 Figuren.




Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 320. — Seite 225—240. Mit 7 Figuren.

Inhalt:

Elementar- oder Experimental-Chemie. — Ueber das Stickstofftetroxyd oder die Untersalpetersäure (Fortsetzung). — Ueber die Darstellung, die Eigenschaften, die Verwertung und die Entdeckung des Stickstofftetroxyds oder der Untersalpetersäure im allgemeinen. — Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Stickstoffpentoxyds oder Salpetersäureanhydrids im allgemeinen. — Ueber die chemischen Verbindungen der Stickstoffoxyde mit Wasser, die sog. Hydrate der Stickstoffoxyde. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung, die Eigenschaften u. die Verwertung der Hydrate des Stickstofftrioxyds, die sog. salpetrige Säure im allgemeinen.

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.


Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen **häuslichen Arbeiten** eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

welche zwar gleiche prozentische Zusammensetzung, aber verschiedenes Molekulargewicht haben und je nach der Temperatur leicht ineinander übergehen.

So erscheint das Stickstofftetroxyd bei einer Temperatur von -10° und darunter farblos und hat dann ein Molekulargewicht von 92 und eine Zusammensetzung, welcher der Formel N_2O_4 entspricht, während es bei einer Temperatur von $+140^{\circ}$ ein dunkelbraunes Gas von der Formel NO_2 und einem Molekulargewicht von 46 darstellt.

Erkl. 675. Das Stickstofftetroxyd führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Nitrogentetroxyd, Nitrogendioxyd, Stickstoffperoxyd, Stickstoffdioxyd (siehe Erkl. 645), Acidum hyponitricum etc. Auch in früherer Zeit wurde dieser Verbindung die verschiedensten Namen beigelegt. So nannte sie *Turner* salpetrige Säure, *Berzelius* salpetrige Salpetersäure, unvollkommene Salpetersäure etc. etc.

Es vereinigen sich also 2 Molekule des bei $+140^{\circ}$ gasförmigen schwarzbraunen Stickstofftetroxyds von der Formel NO_2 und dem Molekulargewicht 46 beim Abkühlen auf -10° zu 1 Molekul Stickstofftetroxyd von der Formel N_2O_4 und dem Molekulargewicht 92 unter Verdichtung zu einer farblosen Flüssigkeit, welches beim Erwärmen auf $+140^{\circ}$ wiederum unter Spaltung in 2 Molekule vollständig in die erste Modifikation eines schwarzbraunen Gases von der Formel NO_2 etc. übergeht.

Es enthalten nämlich nach *Deville* und *Troost* 100 Volumen Stickstofftetroxyddampf:

bei einer Temperatur von	=	Volumen N_2O_4	+	Volumen NO_2
26,7°	=	80,00 „	+	20,00 „
60,2°	=	49,96 „	+	50,04 „
100,1°	=	20,77 „	+	79,23 „
135,0°	=	1,04 „	+	98,96 „
140,0°	=	0,00 „	+	100,00 „

Man kann daher, wenn man von dem Stickstofftetroxyd, das zwischen den Temperaturen -10° bis $+140^{\circ}$ existiert, absieht, indem dieses offenbar aus Gemischen von N_2O_4 und NO_2 besteht, zwei Modifikationen desselben unterscheiden, nämlich:

1). Farbloses und verdichtetes Stickstofftetroxyd von der Zusammensetzung N_2O_4 und dem Molekulargewicht 92, und

2). gasförmiges schwarzbraunes Stickstofftetroxyd von der Zusammensetzung NO_2 und dem Molekulargewicht 46.

α). Ueber die Darstellung des Stickstofftetroxyds oder der sog. Untersalpetersäure im allgemeinen.

Frage 195. Wie kann man Stickstofftetroxyd darstellen oder gewinnen?

Antwort. Stickstofftetroxyd kann man unter anderem darstellen oder gewinnen:

1). Durch Erhitzen von salpetersaurem Blei [$Pb(NO_3)_2$] (siehe Experiment 105);

2). durch Kondensieren eines Gemisches von 2 Volumen Stickstoffdioxyd (NO) und 1 Volumen Sauerstoff (O) mittels Kälteeinwirkung[1]) (siehe Experiment 106).

[1]) Siehe Erkl. 676.

Erkl. 676. Das Stickstofftetroxyd wird ferner noch erhalten:

1). Wenn Schwefligsäureanhydrid in Salpetersäure geleitet wird:

$$\underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2NO_2}$$

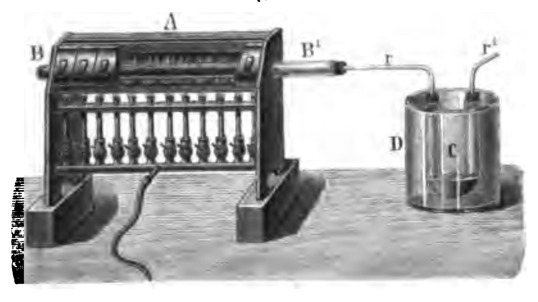
2). Wenn sog. rauchende Salpetersäure, welche es aufgelöst enthält, abdestilliert wird, und

3). wenn in stark konzentrierter Salpetersäure Kupfer aufgelöst wird:

$$\underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Kupfernitrat}}{Cu(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{N_2O_4}$$

Frage 196. Mittels welchen Versuchs kann man die Darstellung des Stickstofftetroxyds aus salpetersaurem Blei (Bleinitrat) experimentell darthun?

Figur 134.



Antwort. Die Darstellung des Stickstofftetroxyds (N_2O_4 und NO_2) aus salpetersaurem Blei (Bleinitrat) [$Pb(NO_3)_2$] kann man unter anderem mittels nachstehenden Versuchs experimentell darthun:

Experiment 105. Man mische vollkommen getrocknetes Bleinitrat[1]) mit gleichem Raumteil in der Hitze scharf getrockneten Quarzsandes, fülle damit die 30 bis 40 cm lange, 2 cm weite und an einem Ende zugeschmolzene sog. Verbrennungsröhre B B¹, siehe Figur 134, und stelle dann durch wagrechtes Aufklopfen bezw. Zusammenklopfen des pulverigen Gemenges in derselben einen genügend weiten Kanal her (siehe auch Figur 104).

Hierauf lege man die Verbrennungsröhre B B¹ in den Lampenofen A[2]) und verbinde dieselbe mittels durchbohrter Korke und der Leitungsröhre r mit der U förmigen Röhre C, von welcher der eine Schenkel, zum Austritt der nicht kondensierten Gase, mit der offenen Röhre r¹ versehen ist. Die Kondensationsröhre C stelle man in das Glasgefäss D und umgebe sie dann mit einer aus Schnee oder gestossenem Eis und kristallisiertem Chlorcalcium hergestellten Kältemischung[3]).

[1]) Siehe Erkl. 677.
[2]) „ „ 508.
[3]) „ „ 669.

Erkl. 677. Das zu nebenstehend beschriebenem Experim. 105 erforderliche Bleinitrat [$Pb(NO_3)_2$] wird in der Weise vollkommen getrocknet, dass man das gewöhnliche käufliche Bleinitrat unter beständigem Rühren in einer Porzellanschale über einer Gasflamme etc. bis zu dem Augenblick erhitzt, wo die Entwickelung brauner Dämpfe gerade beginnt.

Erkl. 678. Dass bei der im Experiment 105 beschriebenen Stickstofftetroxyddarstellung aus Bleinitrat auch Sauerstoff entwickelt wird, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man an die Oeffnung der Röhre r¹, siehe Figur 134, bezw. an die enge Ausströmungsöffnung der U förmigen Röhre C,

siehe Figur 135, einen glimmenden Holzspan hält. Das Entflammen und lebhafte Fortbrennen desselben in dem Gasstrom bestätigt dann, dass das entweichende Gas in der That Sauerstoff ist (siehe Erkl. 641).

Figur 135.



Erkl. 679. Die in nebenstehendem Experiment 105 angegebene Gewinnung von Stickstofftetroxyd kann man auch, wie durch die Figur 135 dargestellt ist, mittels einer Glasretorte ausführen. Man verwende dann aber das gut getrocknete Bleinitrat ohne Sandzusatz und fülle damit die Glasretorte A nur zu $^1/_3$ voll. Auch führe man das Erhitzen, zur Vermeidung des Zerspringens, besonders vorsichtig und langsam steigend aus. Die Stickstofftetroxyddämpfe gelangen dann durch die Röhre r nach der Kondensationsröhre C, welche in dem Glasgefäss B mit Kältemischung gekühlt wird. Die nichtverdichteten Gase, welche fast nur aus Sauerstoff bestehen, entweichen aus dem offenen und in eine Spitze ausgezogenen Ende der Kondensationsröhre C und können dann näher geprüft werden (siehe Erkl. 678).

Erhitzt man alsdann mittels der Gasflammen des Lampenofens A das Bleinitrat der Röhre BB^1 vorerst gelinde und später stärker, so entwickeln sich braune Dämpfe, von welchen ein Teil auf dem Weg $B^1 r C r^1$ in der Röhre C infolge Abkühlung verdichtet wird, während ein anderer Teil aus r^1 entweicht. Es zersetzt sich nämlich das Bleinitrat infolge des Erhitzens, wie in nachstehender Gleichung erläutert ist, in Bleioxyd, Stickstofftetroxyd und Sauerstoff [1]):

$$\underset{\text{Bleinitrat}}{2\,Pb(NO_3)_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{2\,PbO} + \underset{\text{Stickstoff-tetroxyd}}{4\,NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

wovon das Stickstofftetroxyd in C kondensiert wird, während der Sauerstoff aus r^1 entweicht.

Entfernt man nun die zuerst gewonnenen Stickstofftetroxydmengen, welche noch nicht vollkommen rein sind und eine grünliche Farbe haben, indem man die Kondensationsröhre C durch eine neue ersetzt, und sorgt man durch Nachfüllen von Kältemischung dafür, dass die Temperatur in D auf -20^0 herabgedrückt wird, so erhält man das Stickstofftetroxyd als farblose Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit zu Kristallen erstarrt [2]).

[1]) Siehe Erkl. 678.
[2]) „ „ 679.

Frage 197. Durch welchen Versuch kann man die Stickstofftetroxydbildung aus Stickstoffdioxyd und Sauerstoff veranschaulichen?

Antwort. Die Stickstofftetroxydbildung aus Stickstoffdioxyd (NO) und Sauerstoff (O) kann man unter anderem durch nachstehenden Versuch veranschaulichen:

Experiment 106. Man leite aus Gasometern Stickstoffdioxyd (NO) und Sauerstoff (O), wie in dem Experiment 103 bereits ausführlich angegeben ist, in den durch die Figur 131 dargestellten Apparat, stelle aber hierbei die Gasometerhähne so, dass doppelt soviel Stickstoffdioxydgas als Sauerstoff in den Apparat eintritt.

Die chemische Vereinigung der beiden Gase zu braunrotem Stickstofftetr-

oxydgas (NO_2) erfolgt dann nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O} = \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2\,NO_2}$$

und die darauffolgende Verdichtung des letzteren durch Wärmebindung, das ist Abkühlung, zu flüssigem bezw. kristallisiertem farblosem Stickstofftetroxyd von der molekularen Zusammensetzung N_2O_4 nach der Gleichung:

$$NO_2 + NO_2 = N_2O_4$$

(siehe Antwort der Frage 194)..

β). Ueber die Eigenschaften des Stickstofftetroxyds oder der Untersalpetersäure im allgemeinen.

Frage 198. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Stickstofftetroxyds im allgemeinen?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Stickstofftetroxyds (sogen. Untersalpetersäure), welches aus 30,43 % Stickstoff und 69,57 % Sauerstoff besteht, sind im allgemeinen unter anderem folgende:

1). Es erstarrt bei —20° zu einer weissen kristallinischen Masse, die bei —11,5° zu einer farblosen, leicht verdampfenden und beweglichen Flüssigkeit schmilzt, welche bei 0° ein spezifisches Gewicht von 1,451 hat.

2). Durch Einwirkung von Wärme färbt sich das Stickstofftetroxyd allmählich dunkler, und zwar bei 0° hellgelb, bei 20° dunkelgelb [1]) und siedet bei 22°, um sich dann unter Uebergang in den gasförmigen Zustand in Form von dunkelroten Dämpfen zu verflüchtigen.

3). Bei 150° stellt es ein schwarzbraunes Gas dar, welches, wenn es durch Erhitzen von flüssigem Stickstofftetroxyd in einer geschlossenen starkwandigen Glasröhre erzeugt wird, sich unter dem eigenen Druck zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit von der molekularen Zusammensetzung NO_2 verdichtet, die beim Abkühlen auf —10° wieder in die erste farblose Modifikation übergeht.

4). Das Stickstofftetroxyd hat ferner die Eigenschaft, wenn es in verdichtetem Zustand (N_2O_4) mit eiskaltem Wasser vermischt wird, sich unter Bildung von

Erkl. 680. Die Färbung des flüssigen Stickstofftetroxyds (N_2O_4) beim Erwärmen rührt von gebildetem gasförmigem und in Lösung übergegangenem Stickstofftetroxyd (NO_2) her. Das gefärbte flüssige Stickstofftetroxyd stellt daher unterhalb 150° stets eine Lösung von NO_2 in N_2O_4 dar, welche entsprechend der Temperatur dunkler oder heller gefärbt ist und auch mehr oder weniger Stickstofftetroxyd der gasförmigen Modifikation NO_2 enthält.

Erkl. 681. Da das Stickstofftetroxyd sich in Berührung mit atmosphärischer Luft infolge des Feuchtigkeitsgehalts der letzteren zersetzt, so kann es in der Natur nicht existieren. Aus dem gleichen Grund lassen auch seine Dämpfe einen sauren Geschmack und eine saure Reaktion erkennen.

[1]) Siehe Erkl. 680.

Erkl. 682. Wird reines Stickstofftetroxydgas, welches man am einfachsten säurefrei erhält, wenn man dasselbe durch Erwärmen von verdichtetem Stickstofftetroxyd (N_2O_4) entwickelt, in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder geleitet, so wird dasselbe in grosser Menge unter Zersetzung absorbiert:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

Das dabei abgeschiedene Stickstoffdioxydgas wird daran erkannt, dass es bei der Berührung mit atmosphärischer Luft rotbraune Dämpfe bildet, während der saure Charakter der entstandenen wässerigen Lösung durch blaue Lackmustinktur festgestellt wird.

Erkl. 683. Das Stickstofftetroxyd wird auch von Schwefelsäure (H_2SO_4) in grosser Menge absorbiert und bildet dann mit dieser wie folgt die sog. Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure ($HNSO_5$) und Salpetersäure (HNO_3):

$$2\,NO_2 + H_2SO_4 = HNSO_5 + HNO_3$$

Ausführliches über die Nitrosulfonsäure, welche sich besonders in Form von Kristallen, den sog. Bleikammerkristallen, bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern absetzt, wird in einem späteren Abschnitt gesagt.

salpetriger Säure und Salpetersäure zuerst blau, dann grün und schliesslich gelb zu färben [1]).

5). In gasförmigem Zustand (NO_2) hat es bei 140° ein Volumengewicht von 23 (Wasserstoff = 1) und von 1,59 (atmosphärische Luft = 1), schmeckt und riecht stechend sauer [2]), färbt die Haut gelb und wirkt auf verschiedene Metalle und organische Körper energisch oxydierend. Von Wasser wird das Stickstofftetroxyd unter Zersetzung absorbiert [3]) und von Salpetersäure unter Bildung von sogen. rauchender Salpetersäure [4]) (siehe Experiment 107).

6). Das Stickstofftetroxyd ist nicht atembar, indem es auf die Atmungsorgane zerstörend wirkt. Es ist aber im stande, die Verbrennung einiger Körper zu unterhalten. Kohle, Phosphor, Kalium etc. lassen sich in Stickstofftetroxydgas mit lebhaftem Glanz verbrennen (siehe die Experimente 108 u. 109).

7). Das Stickstofftetroxyd ist das beständigste aller Stickstoffoxyde, indem es sich erst bei Hellrotglut in seine elementaren Bestandteile vollkommen zersetzt.

[1]) Siehe Erkl. 681.
[2]) „ „ 681.
[3]) „ „ 682.
[4]) „ „ 683.

Frage 199. Mittels welchen Verfahrens kann man das Verhalten des verdichteten Stickstofftetroxyds beim Verdünnen mit Wasser experimentell darthun?

Erkl. 684. Wenn in nebenstehendem Experiment 107 bei der Mischung von verdichtetem Stickstofftetroxyd mit Wasser die blaue Farbe deutlich hervortreten soll, so muss man darauf achten, dass die Temperatur möglichst niedrig bleibt und das Wasser unter regelmässigem Vermischen nur tropfenweise hinzugefügt wird.

Erkl. 685. Die Einwirkung starrer Körper auf chemische Verbindungen, wie dieselbe bei nebenstehendem Experiment durch poröse Kohle bezw. Metalldraht auf das Gemisch von Wasser und Stickstofftetroxyd ausgeübt wird, ist als eine rein mechanische zu betrachten.

Die Affinitätskräfte, siehe Erkl. 45, mit wel-

Antwort. Das Verhalten des verdichteten Stickstofftetroxyds (N_2O_4) beim Verdünnen mit Wasser kann man mittels des folgenden Verfahrens experimentell darthun:

Experiment 107. Man fülle etwas flüssiges Stickstofftetroxyd in ein Reagensröhrchen und stelle dasselbe in eine Kältemischung.[1]) Lässt man dann aus einer in eine Spitze ausgezogenen Röhre, welche nur wenig Wasser enthält und oben mit dem Finger verschlossen wird, allmählich tropfenweise und unter jedesmaligem Mischen Wasser zu dem abgekühlten Stickstofftetroxyd fliessen, so färbt sich das Stickstofftetroxyd zuerst blau [2]), dann grün und zuletzt gelb und Stickstoffdioxyd entweicht.

[1]) Siehe Erkl. 669.
[2]) „ „ 684.

chen die Atome der chemischen Verbindungen Stickstofftetroxyd und Wasser zusammengehalten werden, erleiden bei der Berührung letzterer miteinander in ihren Verhältnissen eine derartige Aenderung, dass sie sich sozusagen gerade noch das Gleichgewicht zu halten vermögen. Es muss daher in einem solchen Falle auch eine verhältnismässig geringe Einwirkung dieses Gleichgewicht stören und dann die chemischen Körper zum Zerfall bezw. zur neuen Anordnung veranlassen. Die Kohle bezw. der Metalldraht bewirken nun, indem sie auf ihren Oberflächen einen Teil dieser chemischen Verbindungen verdichten, gleich einem Stoss, eine sich fortpflanzende Erschütterung bezw. Wärmeentbindung. Infolgedessen wird aber das Gleichgewicht gestört und der allgemeine Zerfall der Körper bezw. die neue Anordnung der Atome eingeleitet.

Bringt man nun, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, ein Stückchen Holzkohle zu der Stickstofftetroxydlösung, oder taucht man einen Metalldraht in dieselbe, so tritt von neuem stürmische Gasentwickelung ein[1]). Dasselbe ist auch der Fall, wenn man die wässerige Lösung etwas erwärmt.

Es erfolgt die Zersetzung bei dem Vermischen mit kaltem Wasser nach der Gleichung:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

und bei dem Erwärmen nach der Gleichung:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

[1]) Siehe Erkl. 685.

Frage 200. In welcher Weise kann man durch den Versuch zeigen, dass glühende Kohle in Stickstofftetroxydgas mit erhöhtem Glanz brennt?

Figur 136.



Antwort. Dass glühende Kohle in Stickstofftetroxydgas mit erhöhtem Glanz brennt, kann man in folgender Weise durch den Versuch zeigen:

Experiment 108. In einen Reagenscylinder, welcher durch ein Stativ in schräger Lage in ein Becherglas gehalten wird[1]), siehe Figur 136, giesse man etwas Stickstofftetroxyd. Hierauf reiche man, wie in der Figur 136 dargestellt ist, mittels einer Zange ein Stück entzündeter und gut glühender Sprengkohle[2]) unter der Vorsicht, die Glaswandungen nicht zu berühren, so tief in den Reagenscylinder, dass die glühende Spitze der Sprengkohle etwas in die Flüssigkeit eintaucht. Es brennt dann die Kohle in den entwickelten braunen Dämpfen mit lebhaftem Glanz.

[1]) Siehe Erkl. 686.
[2]) „ „ 687.

Erkl. 686. Das Becherglas hat den Zweck, die Flüssigkeit aufzufangen, im Falle durch Berührung der Wandung mit der Sprengkohle der Reagenscylinder zerspringen sollte.

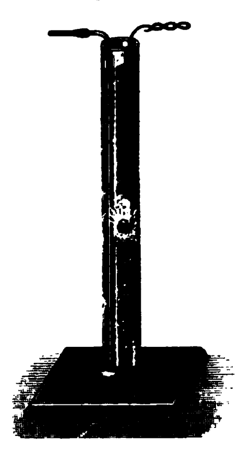
Erkl. 687. Sprengkohle ist käuflich zu haben. Dieselbe hat die Eigenschaft, an der Spitze entzündet, regelmässig weiter zu brennen und dabei stets spitz zu bleiben. Sie wird zum Absprengen von Glasgegenständen in der Weise gebraucht, dass sie entzündet auf eine angeritzte oder angefeilte Stelle gehalten wird und dann, nachdem das Springen des Glases begonnen hat, in der Richtung, in welcher die Trennung erfolgen soll, langsam fortbewegt. Dieser Verwendung verdankt sie auch ihren Namen.

Man kann sie selbst auch darstellen, indem man 100 Gewt. Holzkohlenpulver, 4,5 Gewt. Kalisalpeter, 0,5 Gewt. chlorsaures Kalium, 4,5 Gewt.

Benzoëpulver und 40 Gewt. Tragantpulver mit den Händen vermischt und dann mit Wasser zu einer wachsweichen Masse knetet und daraus federkieldicke Stäbchen formt, welche getrocknet werden.

Frage 201. Wie kann man die Verbrennung von Kalium in einer Stickstofftetroxydatmosphäre experimentell veranschaulichen?

Figur 137.



Erkl. 688. Die Entwickelung des Stickstofftetroxydgases bewerkstelligt man in der Weise, dass man die Kondensationsröhre, siehe Figur 131, nachdem die Hahnen *b* und *c* geöffnet sind und die Ausströmungsröhre *r* mit der Gasleitungsröhre verbunden ist, in lauwarmem Wasser (22°) vorsichtig und langsam bis zum Sieden des flüssigen Stickstofftetroxyds erwärmt.

Antwort. Um die Verbrennung von Kalium in einer Stickstofftetroxydatmosphäre zu veranschaulichen, kann man unter anderem wie folgt verfahren:

Experiment 109. Man leite so lange Stickstofftetroxydgas, welches man durch gelindes Erwärmen von flüssigem Stickstofftetroxyd entwickelt [1]), das sich in einer mit Hahnen versehenen Kondensationsröhre befindet, siehe Figur 137, mittels einer langen Glasröhre bis auf den Boden eines engen aufrechtstehenden Glascylinders, bis derselbe vollkommen davon erfüllt ist, d. h. bis alle atmosphärische Luft von unten herauf von braunem Gas verdrängt ist. Hierauf lege man ein erbsengrosses Stück gut abgetrocknetes Kalium in ein mit langem Stiel versehenes Metalllöffelchen und erwärme dasselbe. Reicht man dann das Metalllöffelchen, mit dem erwärmten Kalium, wie in der Figur 137 gezeigt ist, in das Stickstofftetroxydgas, so entzündet sich das Kalium sofort und verbrennt mit grosser Lebhaftigkeit.

[1]) Siehe Erkl. 688.

γ). Ueber die Verwertung und die Entdeckung des Stickstofftetroxyds oder der sog. Untersalpetersäure im allgemeinen.

Frage 202. Was kann man über die Verwertung und die Entdeckung des Stickstofftetroxyds oder der sogen. Untersalpetersäure im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung und die Entdeckung des Stickstofftetroxyds oder der sog. Untersalpetersäure kann man unter anderem im allgemeinen folgendes aussagen:

Das Stickstofftetroxyd (NO_2 oder N_2O_4) findet in reinem Zustand in der Technik keine nennenswerte praktische Verwertung. Nur seine Lösung

in Salpetersäure, d. i. die sogen. rauchende Salpetersäure[1]), hat eine grössere Wichtigkeit für die Industrie. Es hat daher dieser Körper unter anderem wegen seines eigentümlichen Verhaltens mehr eine rein wissenschaftliche Bedeutung.

Die Entdeckung des Stickstofftetroxyds erfolgte 1774 durch *Scheele*[2]), welcher auch die ersten genaueren und zutreffenden Untersuchungen über die Natur dieses Körpers ausgeführt hat.

1) Siehe Erkl. 689.
2) „ „ 690.

Erkl. 689. Ueber die sog. rauchende Salpetersäure wird in einem der folgenden Abschnitte ausführliches gesagt.

Erkl. 690. Der Entdecker der sog. Untersalpetersäure, *K. W. Scheele* (siehe Antwort auf Frage 56), ist geboren 19. Dez. 1742, † 12. Mai 1786.

e). Ueber das Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid.

Formel = N_2O_5. Molekulargewicht = 108.

α). Ueber die Darstellung des Stickstoffpentoxyds oder Salpetersäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 203. In welcher Weise kann man das Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid darstellen?

Antwort Das Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) kann man darstellen:

1). Durch Zersetzen von konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) mittels Phosphorpentoxyd (P_2O_5) [siehe Experiment 110], und
2). durch Zersetzen von Silbernitrat oder salpetersaurem Silber ($AgNO_3$) mittels Chlor (Cl).

[Siehe Experiment 111].

Frage 204. Worin besteht das Verfahren der Stickstoffpentoxydgewinnung aus Salpetersäure und Phosphorpentoxyd?

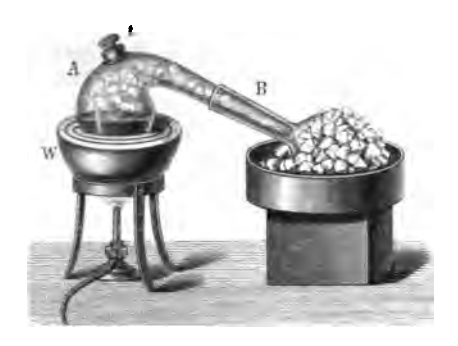
Antwort. Das Verfahren der Stickstoffpentoxydgewinnung aus Salpetersäure (HNO_3) und Phosphorpentoxyd (P_2O_5) besteht in folgendem:

Experiment 110. Man mische unter Rühren mittels eines Glasstabs in einem Becherglas, welches in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz steht[1]), ca. 50 Gramm reine konzentrierte Salpetersäure (HNO_3) allmählich mit circa 57 Gramm feinzerriebenem Phosphorpentoxyd (P_2O_5), achte aber darauf, dass hierbei die Temperatur des Gemenges niemals 0° übersteigt.

1) Siehe Erkl. 669.

Erkl. 691. Wenn man bei nebenstehendem Experiment 110 die Erwärmung der aus Stickstoffpentoxyd und Metaphosphorsäure bestehenden Mischung etwas zu rasch steigert, so bläht sich in der Regel die teigische Masse schnell auf. Sollte dieselbe aber dann überzusteigen drohen, so kühle man die Retorte durch vorsichtiges Uebergiessen von Wasser.

Figur 138.



Erkl. 692. Nach der in dem Experiment 110 angewendeten und von *Berthelot* modifizierten sog. Weberschen Methode der Stickstoffpentoxyddarstellung aus Salpetersäure und Phosphorpentoxyd erhielte *Berthelot* aus 150 g Salpetersäure = 80 g Stickstoffpentoxyd.

Dann bringe man die so erhaltene teig- oder geléeartige Masse durch den Tubulus t, siehe Figur 138, sofort in die geräumige Retorte A, welche, wie die Figur 138 zeigt, auf dem mit Wasser gefüllten Metallgefäss W, einem sog. Wasserbad, steht und mit dem Hals in das retortenähnliche Glasgefäss B, einer sog. Vorlage, die mit aufgelegtem Eis gekühlt wird, eingeschoben ist.

Erwärmt man nun die Retorte A, nachdem der Tubulus t durch den Glasstopfen wieder dicht verschlossen ist, mittels des Wasserbads W ganz langsam[1]) und vorsichtig bis höchstens auf 60°, so verdampft das wie folgt gebildete leichtflüchtige Stickstoffpentoxyd (N_2O_5) und destilliert in die gekühlte Vorlage B über, wo es sich in Form farbloser prächtiger Kristalle ansetzt, während die entstandene Metaphosphorsäure (HPO_3) in der Retorte A zurückbleibt[2]):

$$2\,HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2\,HPO_3$$

Salpetersäure — Phosphorpentoxyd — Stickstoffpentoxyd — Metaphosphorsäure

---

[1]) Siehe Erkl. 691.
[2]) „ „ 692.

Frage 205. Wie kann man die Darstellung des Stickstoffpentoxyds durch Zersetzen von Silbernitrat mittels Chlor experimentell darthun?

Erkl. 693. Wird der chemische Vorgang, welcher bei der Darstellung von Stickstoffpentoxyd durch Leiten von Chlor über Silbernitrat in dem Experiment 111 stattfindet, als ein einziger chemischer Prozess aufgefasst, so kann man denselben durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2\,AgNO_3 + 2\,Cl = 2\,AgCl + O + N_2O_5$$

Salpetersaures Silber (Silbernitrat) — Chlor — Chlorsilber (Silberchlorid) — Sauerstoff — Stickstoffpentoxyd

Setzt man aber voraus, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat, unter Ausscheidung von Sauerstoff zuerst das Chlorid der Salpetersäure, nämlich Nitroxylchlorid (Nitrylchlorür) entsteht und erst dieses mit neuen Mengen Silbernitrats, dann Stickstoffpentoxyd entwickelt, so kann man den chemischen Vorgang des Experiments 111 auch in die nachfolgenden zwei besondern und aufeinander folgende chemischen Prozesse zerlegen:

a). $AgNO_3 + 2\,Cl = AgCl + O + NO_2Cl$

Silbernitrat — Chlor — Silberchlorid — Sauerstoff — Nitroxylchlorid

b). $NO_2Cl + AgNO_3 = AgCl + N_2O_5$

Nitroxylchlorid — Silbernitrat — Silberchlorid — Stickstoffpentoxyd

Antwort. Die Darstellung des Stickstoffpentoxyds (N_2O_5) durch Zersetzen von Silbernitrat ($AgNO_3$) mittels Chlor (Cl) kann man unter anderem wie folgt experimentell darthun:

Experiment 111. Man fülle eine circa 30 cm lange und 1 cm weite Glasröhre zu $^2/_3$ der Länge mit trockenem und feingepulvertem Silbernitrat und stelle in derselben durch wagrechtes Aufklopfen, wie bereits in dem Experiment 77 angegeben und in der Figur 104 gezeigt ist, einen engen Kanal her. Hierauf verbinde man die mit Silbernitrat gefüllte Glasröhre an einem Ende mit einem Chlorentwickeler[1]), an welchem sich ein Trockenapparat befindet, der mit Chlorcalcium, Schwefelsäure oder mit letzterer getränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist[2]), während man das andere Ende in eine mit Eis gekühlte Vorlage leitet.

Legt man nun die das Silbernitrat enthaltende Glasröhre, soweit als die Füllung reicht, in einen Blechkandel auf Sand und erwärmt man dann mittels Gaslampen die Glasröhre bezw. den Sand auf circa 50°, während man gleichzeitig einen Strom von

---

[1]) Siehe Antwort der Frage 127 u. Fig. 88.
[2]) „ die Erkl. 336, 550 und 552.

Erkl. 694. Die in nebenstehendem Experiment 111 angegebene Methode der Stickstoffpentoxyddarstellung steht schon der Kostspieligkeit halber des Silbernitrats gegenüber der in dem Experiment 110 angegebenen Darstellungsweise zurück, obwohl sie viel wissenschaftliches Interesse bietet.

Man achte aber darauf, bei der Ausführung eines solchen Versuchs die verbrauchte Silberverbindung, wie alle Rückstände wertvoller Metalle überhaupt, stets zu sammeln, indem in einem späteren Abschnitt die Wiederverarbeitung derselben zu Silbernitrat oder reinem Metall etc. ausführlich gelehrt wird.

trockenem Chlorgas [1]) durch die Glasröhre bezw. das Silbernitrat gehen lässt, so bildet sich unter anderem Stickstoffpentoxyd [2]), welches entweicht und sich in der gekühlten Vorlage als kristallinische Masse ansammelt [3]).

[1]) Siehe Experiment 62 und Figur 88.
[2]) „ Erkl. 693.
[3]) „ „ 694.

β). Ueber die Eigenschaften des Stickstoffpentoxyds oder Salpetersäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 206. Welche hauptsächlichsten Eigenschaften besitzt das Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid im allgemeinen?

Antwort. Das Stickstoffpentoxyd [1]) oder Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) besitzt im allgemeinen unter anderem folgende Eigenschaften:

1). In der Kälte stellt das Stickstoffpentoxyd farblose und glänzende Kristalle dar, die an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und unter Zersetzung verdampfen und sich dabei braun färben [2]).

2). Es schmeckt infolge der Bildung von Salpetersäure bei der Berührung mit Feuchtigkeit stark sauer und riecht stechend scharf und erstickend.

3). Das Stickstoffpentoxyd schmilzt bei 29—30° zu einer bei 45—50° unter teilweiser Zersetzung siedenden Flüssigkeit, welche beim weiteren Erhitzen wie folgt in Stickstofftetroxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$N_2O_5 = 2\,NO_2 + O$$

4). In zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahrt, zerfliesst das Stickstoffpentoxyd und zersetzt sich schliesslich unter heftiger Explosion.

5). Es greift Metalle an, wirkt auf Schwefel und Phosphor mit grosser Heftigkeit oxydierend [3]) und verbindet sich mit Wasser, in welchem es leicht löslich ist, unter Wärmeentwickelung zu Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3$$

Erkl. 695. Das Stickstoffpentoxyd führt unter andern noch die Namen: Dinitryloxyd und Nitrogenpentoxyd.

Erkl. 696. Das Stickstoffpentoxyd, welches ein unbeständiger Körper ist, kann seiner leichten Zersetzbarkeit wegen in der Natur nicht vorkommen.

Erkl. 697. In der Technik findet das Stickstoffpentoxyd keine Verwertung. Es wird nur, und zwar selten, zu wissenschaftlichen Zwecken angewendet.

[1]) Siehe Erkl. 695.
[2]) „ „ 696.
[3]) „ „ 697.

6). Das Stickstoffpentoxyd bildet mit Salpetersäure, von welcher es in bestimmten Verhältnissen gelöst wird, eine noch wenig untersuchte Verbindung von der Formel: $(HNO_3)_2N_2O_5$. Letztere erstarrt beim Abkühlen der Flüssigkeit auf — 5° zu einer kristallinischen, leicht zersetzbaren Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu einer farblosen Flüssigkeit von 1,642 spezifischem Gewicht übergeht [1]).

[1]) Siehe Erkl. 698.

Erkl. 698. Als Entdecker des Stickstoffpentoxyds gilt *Deville*, welcher es 1849 zuerst dargestellt hat.

10). Ueber die chemischen Verbindungen der Stickstoffoxyde mit Wasser, die sog. Hydrate der Stickstoffoxyde.

Frage 207. Von welchen Stickstoffoxyden sind bis jetzt sog. Wasserverbindungen oder Hydrate bekannt?

Antwort. Es sind bis jetzt nur von zwei Stickstoffoxyden sog. Wasserverbindungen oder Hydrate [1]) bekannt, und zwar:

1). Das Hydrat des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids (N_2O_3), die sog. salpetrige Säure (HNO_2), und
2). das Hydrat des Stickstoffpentoxyds oder Salpetersäureanhydrids (N_2O_5), das Salpetersäurehydrat oder die sog. Salpetersäure (HNO_3) [2]).

[1]) Siehe Antwort der Fragen 120 unter 1). und 173 unter 2).
[2]) „ Erkl. 699.

Erkl. 699. Ueber das Wesen der Säuren und ihre chemische Auffassung wird sowohl in einem spätern Abschnitt als auch in demjenigen Lehrbuch dieser Encyklopädie, welches über die allgemeine oder theoretische Chemie handelt, ausführliches gesagt.

a). Ueber das Hydrat des Stickstofftrioxyds, die sog. salpetrige Säure.

Formel = HNO_2. Molekulargewicht = 47.

α). Ueber das Vorkommen der salpetrigen Säure im allgemeinen.

Frage 208. Was kann man über das Vorkommen der salpetrigen Säure in der Natur im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber das Vorkommen der salpetrigen Säure in der Natur kann man im allgemeinen unter anderem folgendes aussagen:

Die salpetrige Säure kommt ihrer leichten Zersetzbarkeit halber in freiem und reinem Zustand in der Natur nicht vor.

Erkl. 700. Salpetrige Säure bezw. salpetrigsaure Salze (Nitrite) sollen in gutem Trinkwasser überhaupt nicht vorkommen, wenigstens dann nicht, wenn das Wasser aus Brunnen stammt, welche sich in der Nähe von bewohnten Orten befinden. Es sind zwar die salpetrige Säure und deren Salze nicht direkt giftig, allein ihr Vorkommen lässt immer auf einen Zusammenhang der Quelle mit einem Fäulnisherd schliessen. Ausserdem steht es ziemlich fest, dass salpetrigsaure Salze und besonders die Ammoniumverbindung, die Entwickelung und Vermehrung bezw. das Wachstum von niederen Organismen, wie Krankheitskeime begünstigt und fördert.

Sie findet sich nur in gebundenem Zustand, d. i. in Form von Salzen, den sog. Nitriten, in mehr oder weniger grossen Mengen und zwar allgemein verbreitet vor.

So bilden die salpetrigsauren Verbindungen stetige Begleiter fast aller natürlich vorkommenden Nitrate oder salpetersauren Salze, wie des Salpeters etc.

In Form von salpetrigsaurem Ammonium (Ammoniumnitrat) ist die salpetrige Säure im Regenwasser, in der Ackererde, im Guano, im Dünger und überall, wo Fäulnis und Verwesung stattfindet, vorhanden [1]).

Auch in manchen tierischen Flüssigkeiten, wie im Nasenschleim und Speichel, findet sich salpetrigsaures Ammonium, welches in nachweisbaren Mengen auch in der atmosphärischen Luft niemals fehlt.

[1]) Siehe Erkl. 700.

β). Ueber die Darstellung oder Gewinnung der salpetrigen Säure im allgemeinen.

Frage 209. Was ist von der salpetrigen Säure in bezug auf ihre Gewinnung im allgemeinen zu erwähnen?

Erkl. 701. Ueber die salpetrigsauren Salze oder die Nitrite wird in den späteren Abschnitten ausführliches gesagt.

Antwort. In bezug auf die Gewinnung der salpetrigen Säure ist im allgemeinen zu erwähnen, dass sie ihrer Unbeständigkeit halber in freiem und reinem Zustand bis jetzt noch nicht erhalten werden konnte.

Sie kann daher nur dargestellt werden entweder:

a). in verdünnten Lösungen, oder:

b). in Form chemischer Verbindungen, d. s. sog. salpetrigsaure Salze oder Nitrite [1]).

[1]) Siehe Erkl. 701.

Frage 210. Wie kann man die salpetrige Säure darstellen oder gewinnen, und zwar:

a). als verdünnte Lösung und

b). als salpetrigsaure Salze?

Antwort. Die salpetrige Säure kann man unter anderem wie folgt darstellen oder gewinnen:

a). Als verdünnte Lösung.

Man verbindet Stickstofftrioxyd (N_2O_3), das Anhydrid der salpetrigen

Erkl. 702. Die salpetrige Säure bildet sich auch beim Durchschlagen elektrischer Funken durch atmosphärische Luft. Es enthält daher das bei starken Gewittern niedergehende Regenwasser neben Salpetersäure auch deutliche Spuren von salpetriger Säure bezw. salpetrigsaurem Ammonium. Diese Bestandteile tragen auch wesentlich dazu bei, dass das Wasser von Gewitterregen das Pflanzenwachstum besonders fördert.

Säure, mit Wasser und gewinnt dann das Hydrat des Stickstofftrioxyds, d. i. salpetrige Säure [siehe Experim. 112].

b). Als salpetrigsaure Salze.

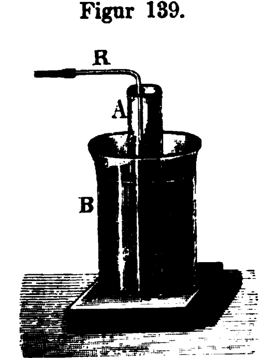
Man reduziert salpetersaure Salze oder sog. Nitrate mittels nascentem Wasserstoff oder gewisser Metalle oder durch Glühen und erhält dann die sauerstoffärmeren Verbindungen, d. s. salpetrigsaure Salze oder Nitrite[1]). [Siehe die Experim. 113 u. 114.]

[1]) Siehe Erkl. 702.

Frage 211. In welcher Weise kann man die Darstellung einer verdünnten Lösung von salpetriger Säure experimentell ausführen?

Antwort. Die Darstellung einer verdünnten Lösung von salpetriger Säure kann man unter anderem auf folgende Weise experimentell ausführen:

Figur 139.



Experiment 112. Man fülle den Glascylinder A, siehe Figur 139, mit eiskaltem Wasser und stelle denselben in das Becherglas B, welches zum Kühlen der Flüssigkeit in A Eis und Wasser enthält.

Leitet man dann mittels der Glasröhre R, wie in der Figur 139 gezeigt ist, in das durch Eis gekühlte Wasser des Glascylinders A Stickstofftrioxydgas, so wird dasselbe unter Bildung von Stickstofftrioxydhydrat, d. i. salpetrige Säure, absorbiert:

$$\underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{N_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetrige Säure}}{2\,HNO_2}$$

Man erhält dann auf diese Weise in kurzer Zeit eine verdünnte Lösung von ungebundener salpetriger Säure[1]), welche jedoch als vollkommen rein nicht betrachtet werden kann, indem sie stets Stickstofftetroxyd (N_2O_4), Stickstoffdioxyd (NO) und Salpetersäure (HNO_3) enthält, welche sich infolge gleichzeitig eingetretener Umsetzungsprozesse gebildet haben.

Erkl. 703. Die in nebenstehendem Experiment 112 erhaltene verdünnte Lösung von salpetriger Säure lässt sich nur kurze Zeit aufbewahren, indem sie sehr bald zerfällt.

[1]) Siehe Erkl. 703.

Frage 212. Durch welchen Versuch kann man die Bildung salpetriger Säure bezw. salpetrigsaurer Salze oder Nitrite durch Reduktion salpetersaurer Salze oder Nitrate mittels nascentem Wasserstoff zeigen?

Antwort. Die Bildung salpetriger Säure bezw. salpetrigsaurer Salze oder Nitrite durch Reduktion salpetersaurer Salze oder Nitrate mittels nascentem Wasserstoff kann man unter anderem durch nachstehenden Versuch zeigen:

Experiment 113. Man versetze in einem Reagens- oder Becherglas eine Lösung von circa 2 Teilen Salpeter (KNO_3) und 10 Teilen Wasser mit circa 1 Teil verdünnter[1]) Schwefelsäure (H_2SO_4) und streue hierauf in diese Mischung allmählich circa 1 Teil Zinkstaub.

In der so erhaltenen sauren Salpeterlösung entwickelt sich dann infolge Einwirkung von Zink (Zn) und Schwefelsäure (H_2SO_4) aufeinander Wasserstoff, welcher sich in statu nascendi mit 1 Teil Sauerstoff des Salpeters verbindet und dadurch, wie in den folgenden Gleichungen dargestellt ist, die Reduktion des salpetersauren Kaliums in salpetrigsaures Kalium bewirkt:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat)}}{KNO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)}}{KNO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 704.

Erkl. 704. Die in nebenstehendem Experiment 113 angegebene Bildung von salpetriger Säure bezw. Ueberführung von Nitraten in Nitrite mittels nascentem Wasserstoff kann man auch noch in der Weise ausführen, dass man in eine nicht angesäuerte konzentrierte Salpeterlösung, welche sich in einem Becherglas befindet, das zur Vermeidung des Spritzens mit einer Glasplatte bedeckt ist, ein Stück Kaliummetall wirft. Die Entwickelung des nascenten Wasserstoffs geht dann wie folgt vor sich:

$$\underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat}}{2\,KOH}$$

Frage 213. Wie kann man die Reduktion der salpetersauren Salze mittels Metallen oder einfachen Glühens demonstrieren?

Antwort. Die Reduktion der salpetersauren Salze, d. i. die Ueberführung derselben in salpetrigsaure Salze[1]) mittels Metallen oder einfachen Glühens kann man durch folgende Experimente demonstrieren:

Experiment 114. Man fülle einen kleinen Porzellantiegel mit einem Gemenge von circa 5 Gewichtsteilen salpetersaurem Kalium (Salpeter) und 10 Gewichtsteilen geraspeltem Blei und erhitze dasselbe, wie in der Figur 140 dargestellt ist, über einer Gasflamme bis zum Schmelzen des Salpeters.

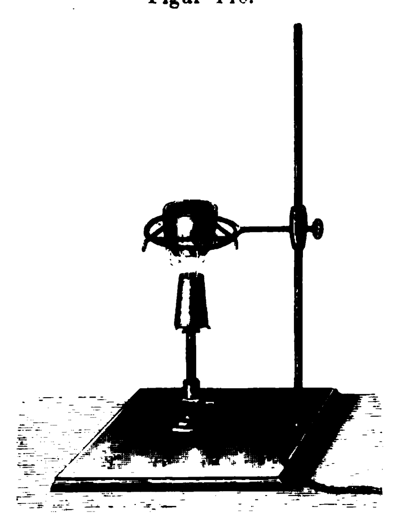
Erhält man dann das Gemisch einige Zeit flüssig, ohne es glühend werden zu lassen, und bewirkt man durch Umrühren mittels eines Porzellanstäbchens eine vielseitige Berührung zwischen Blei und Salpeter, so oxydiert sich das Blei auf Kosten von Sauerstoff des Salpeters und die Reduktion des salpetersauren Kaliums findet wie folgt statt:

$$\underset{\text{Salpetersaures Kalium (Salpeter)}}{KNO_3} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Salpetrigsaures Kalium (Kaliumnitrit)}}{KNO_2}$$

Experiment 115. Man schmelze in einem Porzellan- oder Platintiegel, siehe Figur 140, welcher in einem Drahtdreieck über einer Gaslampe steht, reines salpetersaures Kalium

Erkl. 705. Das bei nebenstehendem Experiment 114 erhaltene salpetrigsaure Kalium kann man durch Auslaugen mit Wasser von dem gebildeten Bleioxyd trennen und durch Eindampfen gewinnen. Dasselbe ist aber nicht vollkommen rein.

Figur 140.



[1]) Siehe Erkl. 675.

Erkl. 706. Eine kleinere Menge einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium kann man sich sehr einfach darstellen, wenn man auf einem Stück Platinblech oder einer Scherbe einer Porzellanschale etwas Salpeter über der Gasflamme einen Augenblick zum Glühen (Rotglut) erhitzt und dann durch Einweichen in etwas Wasser auflöst.

(Salpeter) bis zum Schmelzen und erhalte dasselbe circa 5 Minuten flüssig und auf schwach Dunkelrotglut erhitzt [1]). Es zerfällt dann infolge des Erhitzens, wie die nachstehende Formel darstellt, das Kaliumnitrat in Kaliumnitrit und Sauerstoff, welcher unter leichtem Aufschäumen entweicht:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{2\,KNO_3} = \underset{\text{Kaliumnitrit}}{2\,KNO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 706.

γ). Ueber die Eigenschaften der salpetrigen Säure im allgemeinen.

Frage 214. Was ist über die Eigenschaften der salpetrigen Säure im allgemeinen bekannt?

Erkl. 707. Der Zerfall der salpetrigen Säure erfolgt nach längerem Aufbewahren oder Erwärmen wie folgt:

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{3\,HNO_2} = \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO}$$

Das Stickstoffdioxyd verwandelt sich aber an der Luft durch weitere Oxydation sofort in Stickstofftetroxyd und bildet dann rote Dämpfe:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure)}}{2\,NO_2}$$

Erkl. 708. Bringt man in einem Reagensgläschen salpetrige Säure oder ein salpetrigsaures Salz mit Jodkaliumstärkekleister zusammen, siehe Erkl. 255, und säuert die Mischung mit etwas Schwefelsäure an, so tritt sofort eine Blaufärbung der Flüssigkeit ein:

$$\underset{\text{Jodkalium}}{4\,KJ} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{4\,HNO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} =$$
$$\underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{2\,K_2SO_4} + \underset{\text{Jod}}{2\,J_2} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

oder:

$$\underset{\text{Salpetrigsaures Kalium}}{2\,KNO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} + \underset{\text{Jodkalium}}{2\,KJ} =$$
$$\underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{2\,K_2SO_4} + \underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO}$$

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{O_2} = \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2\,NO_2}$$

Erkl. 709. Sowohl die Bildung der salpetrigen Säure als auch die Reaktion auf Jodkaliumstärkekleister kann man auf folgende Weise sehr schön zeigen: Man löse etwas salpetrigsaures Salz (salpetrigsaures Kalium) in Wasser und versetze die Lösung mit etwas Jodkaliumkleister und einigen Tropfen Schwefelsäure. Hält man dann ein Cadmiumstäbchen in die Lösung, so zeigt sich an demselben sofort eine schöne charakteristische blaue Färbung, welche sich von dem Cadmiumstäbchen aus allmählich weiter verbreitet.

Antwort. Da die salpetrige Säure in reinem Zustand bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnte, so sind von ihren Eigenschaften nur wenige bekannt. Hierher gehören unter andern die folgenden:

1). Die wässerige Lösung der salpetrigen Säure zersetzt sich bereits nach wenigen Tagen freiwillig in Salpetersäure, Stickstoffdioxyd und Wasser, jedoch noch schneller bezw. sofort, sobald man sie auch nur gelinde erwärmt [1]).

2). Sowohl die freie salpetrige Säure als auch ihre mit Säure versetzten Salzlösungen scheiden das Jod aus seinen Verbindungen, färben daher Jodkaliumstärkekleister blau, so dass sich ihre kleinsten Spuren mittels Jodkaliumkleister und umgekehrt geringe Mengen Jod mittels salpetriger Säure oder deren angesäuerten Salzen und Kleister nachweisen lassen [2]).

3). Die salpetrige Säure und ihre Salze werden von aktivem Sauerstoff oder sog. Ozon in Salpetersäure bezw. salpetersaure Salze, und von nascierendem Wasserstoff in Ammoniak verwandelt [3]).

[1]) Siehe Erkl. 707.
[2]) „ „ 708 u. 709.
[3]) „ „ 710.

Erkl. 710. Von der Einwirkung nascierenden Wasserstoffs auf salpetrige Säure kann man sich deutlich überzeugen, wenn man z. B. salpetrigsaures Kalium, Kaliumhydroxydlösung und Zinkstaub zusammen erwärmt. Es findet dann folgender chemischer Prozess statt:

$$\underset{\text{Salpetrigsaures Kalium}}{KNO_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{5\,KOH} + \underset{\text{Zink}}{3\,Zn} = \underset{\text{Zinkkaliumoxyd}}{3\,Zn(KO)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

δ). Ueber die Verwertung der salpetrigen Säure im allgemeinen.

Frage 215. Was kann man über die Verwertung der salpetrigen Säure im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung der salpetrigen Säure kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Sowohl die freie salpetrige Säure als auch ihre Salze finden in der Technik im allgemeinen wenig Anwendung.

Man verwertet sie unter anderem in Verbindung mit Alkohol, d. i. Salpetrigsäure-Aethylester ($C_2H_5NO_2$) als Bestandteil des sog. Salpeterätherweingeistes [1]) (Spiritus Aetheris nitrosi), welcher sowohl in der Medizin als Heilmittel [2]) wie auch im Metallgewerbe als Zusatz zu sog. Brünirflüssigkeiten und Stahlätzwasser angewendet wird.

Vielseitiger, jedoch immer nur in verhältnismässig geringen Mengen, wird die salpetrige Säure und ihre Salze, die sog. Nitrite, in den chemischen Laboratorien zu mehr wissenschaftl. Zwecken verbraucht.

[1]) Siehe Erkl. 711. [2]) Siehe Erkl. 712.

Erkl. 711. Der sog. Salpeterätherweingeist (Spiritus Aetheris nitrosi) wird erhalten, wenn man von einer Mischung aus 48 Gewt. Alkohol mit 12 Gewt. Salpetersäure von 1,185 spez. Gewicht 40 Gewt. abdestilliert und dann das erhaltene Destillat mit gebrannter Magnesia versetzt und nach 24 Stunden einer abermaligen Destillation unterwirft.

Erkl. 712. Der salpetrigsäure-äthylesterhaltige Salpeterätherweingeist findet in der Medizin innerlich Anwendung. In den höchsten Ehren steht dieses Präparat in England, wo es innerlich und äusserlich und bei Menschen und Tieren und unter den verschiedensten Namen wie: Nitric ether, sweet ether, spirit of nitrous, ethereal nitric spirit etc. etc. angewendet wird.

ε). Ueber die Entdeckung der salpetrigen Säure im allgemeinen.

Frage 216. Was ist von der Entdeckung der salpetrigen Säure im allgemeinen bekannt?

Antwort. Von der Entdeckung der salpetrigen Säure ist im allgemeinen unter anderem was folgt bekannt:

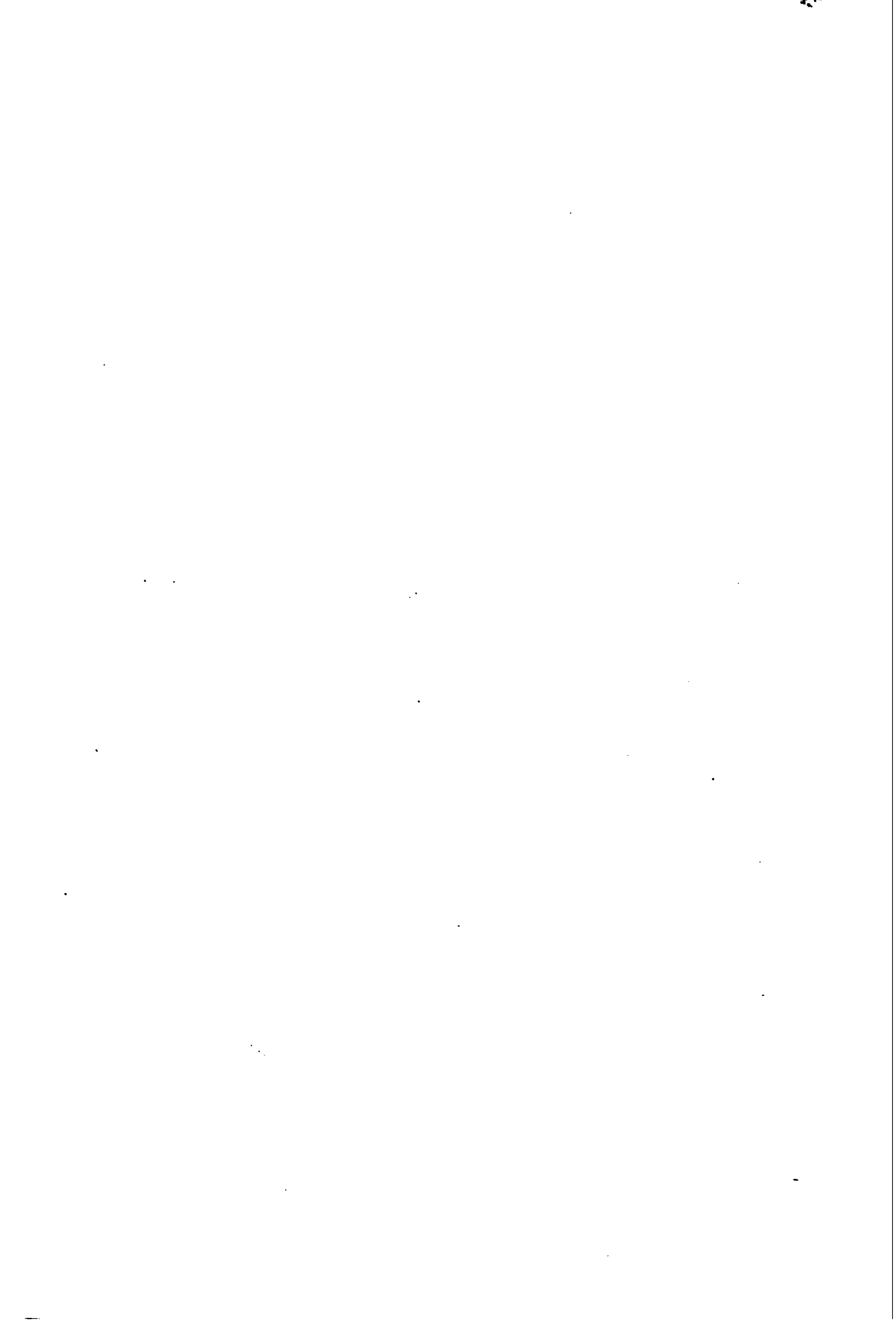
Die salpetrige Säure wurde 1774 von *Scheele* für phlogistisierte [1]) Salpetersäure gehalten, während *Lavoisier* sie 1776 als eine Verbindung von Stickstoffdioxyd (NO) mit Salpetersäure (HNO_3) betrachtete.

Erst *Berzelius* [2]) erkannte sie zum Unterschied von Stickstofftetroxyd (NO_2) [Untersalpetersäure] im Jahre 1816 als salpetrige Säure.

[1]) Siehe Erkl. 206. [2]) Siehe Erkl. 713.

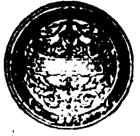
Erkl. 713. Der Chemiker Freih. *Joh. Jak. Berzelius*, geboren 29. August 1779 in Väfversunda-Sorgard im Stift Leinköping, † 7. August 1848 zu Stockholm, wo er 1807 Professor der Medizin und Pharmazie, 1815—32 Professor der Chemie am medico-chirurg. Institut gewesen ist, hat sich um die Chemie höchst verdient gemacht. Er bestimmte viele Atomgewichte, stellte eine Einteilung der Mineralien auf, brachte den Gang der analytischen Untersuchungen auf neue und sicherere Wege und begründete das elektro-chemische System.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



330. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 321. — Seite 241—256. Mit 6 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 321. — Seite 241—256. Mit 6 Figuren.

Inhalt:

Ueber das Vorkommen, die Bildung, Darstellung, Eigenschaften, Verwertung und Entdeckung der Salpetersäure im allgemeinen. — Ueber die rote oder sog. rauchende Salpetersäure im allgemeinen. — Ueber die Mischung der Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure oder das sog. Königswasser im allgemeinen.

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer**, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

b). Ueber das Hydrat des Stickstoffpentoxyds, die sog. Salpetersäure oder das Salpetersäurehydrat.

Formel = HNO_3. Molekulargewicht = 63.

α). Ueber das Vorkommen der Salpetersäure im allgemeinen.

Frage 217. Wie kommt die Salpetersäure in der Natur vor?

Antwort. Die Salpetersäure[1]) kommt in freiem Zustand in der Natur nicht vor, wohl aber in Verbindung mit Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium etc., und zwar allgemein verbreitet und zum Teil in grosser Menge.

Als salpetersaures Natrium oder sog. Natron-Peru- oder Chilisalpeter ($NaNO_3$) kommt die Salpetersäure besonders reichlich in den Distrikten Atacama und Tarapaca im südlichen Peru und dem Grenzgebiet zwischen Peru und Chili vor. Es findet sich dort in Lagern von 0,25—1,5 m Dicke und über 30 Meilen Länge ½—2 m unter der Erdoberfläche und tritt stellenweise sogar vollständig zu Tage.

In Indien auf dem Gebiet des Ganges, auf Ceylon, in Persien, Aegypten, Ungarn, Südamerika trifft man die Salpetersäure in Form von salpetersaurem Kalium beim Austrocknen des Bodens nach der Regenzeit in Krusten bis zu 1 cm die Erde bedecken.

Auch das See-, Regen-, Fluss- und Quellwasser, sowie die Ackererde etc. enthalten in der Regel geringe oder grössere Mengen salpetersaurer Verbindungen.

[1]) Siehe Erkl. 714.

Erkl. 714. Die Salpetersäure, welche sozusagen in allen Ländern der Erde bekannt ist, führt die verschiedensten Namen. In der Medizin wird sie in der Regel latein. = Acidum nitricum benannt. Sie führt aber noch viele andere Bezeichnungen, wie z. B. Spiritus Nitri acidus (saurer Salpetergeist), Aqua fortis (starkes Wasser), Acidum azoticum, Acidum zooticum etc. Die gebräuchlichsten Namen der Salpetersäure sind unter andern die folgenden: deutsch = Scheidewasser; französisch = Acide azotique, Esprit de nitre, Acide nitrique, Acide oxyseptonique, Acide oxynitrique, Azotate hydrique; englisch = Acid spirit of nitre, Nitric acid; arabisch = Maulabker, Hamd malh el barud; holländisch = Salpeterzuur; italienisch = Acido nitrico; persisch = Areki shora; russisch = Selitrennaia kilosta; türkisch = Kesab souyou etc.

β). Ueber die Bildung der Salpetersäure im allgemeinen.

Frage 218. In welcher Weise kommt die Bildung der Salpetersäure bezw. salpetersauren Salze im allgemeinen zu stande?

Antwort. Die Bildung der Salpetersäure bezw. salpetersauren Salze kommt unter anderem im allgemeinen zu stande:

1). Durch Vermischen von Stickstoffpentoxyd (N_2O_5), dem Anhydrid der Salpetersäure mit Wasser:

$$\underset{\text{Stickstoffpentoxyd}}{N_2O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

Erkl. 715. Die Bildung von Salpetersäure bezw. salpetersaurem Salz nimmt in der Natur folgenden Verlauf: Das durch Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe entstehende Ammoniak oxydiert sich infolge Einwirkung der atmosphärischen Luft bei Gegenwart starker basischer Oxyde [siehe Antwort der Frage 120 unter 2).], zu salpetriger Säure bezw. salpetrigsaurem Salz:

$$2\,NH_3 + 3\,O_2 + CaO = Ca(NO_2)_2 + 3\,H_2O$$

Ammoniak, Sauerstoff, Calciumoxyd, Salpetrigsaurer Kalk, Wasser

Die salpetrigsauren Salze oxydieren sich aber an der atmosphärischen Luft noch weiter und gehen schliesslich vollständig in salpetersaure Salze über:

$$Ca(NO_2)_2 + O_2 = Ca(NO_3)_2$$

Salpetrigsaurer Kalk (Calciumnitrit), Sauerstoff, Salpetersaurer Kalk (Calciumnitrat)

2). Beim Durchgang elektrischer Funken durch ein feuchtes Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff:

$$2\,N_2 + 5\,O_2 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3$$

Stickstoff, Sauerstoff, Wasser, Salpetersäure

3). Infolge Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft auf salpetrigsaure Verbindungen bezw. Oxydation der letzteren [1]):

$$Ca(NO_2)_2 + O_2 = Ca(NO_3)_2$$

Salpetrigsaurer Kalk, Sauerstoff, Salpetersaurer Kalk

4). Durch Zersetzen salpetersaurer Salze oder sog. Nitrate mittels Schwefelsäure etc.:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4$$

Salpetersaures Kalium, Schwefelsäure, Salpetersäure, Saures schwefelsaures Kalium

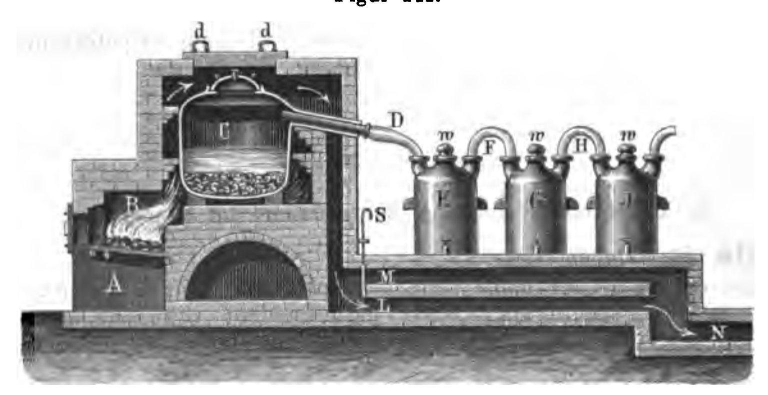
[1]) Siehe Erkl. 715.

γ). Ueber die Darstellung oder Gewinnung der Salpetersäure im allgemeinen.

Frage 219. Wie wird die Salpetersäure im grossen dargestellt oder gewonnen?

Antwort. Die Salpetersäure wird gegenwärtig im grossen fast ausschliesslich [1]) durch Destillation von sog. Chilisalpeter ($NaNO_3$) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) dargestellt oder gewonnen.

Figur 141.



Erkl. 716. Der Chili- oder Natronsalpeter wird dem früher angewendeten Kalisalpeter in der Salpetersäurefabrikation aus folgenden Gründen vorgezogen:

1). Der Chilisalpeter ist billiger. Eine Aus-

Zu diesem Zweck dient ein grosser gusseiserner [2]) Kessel C, siehe Figur 141, der

[1]) Siehe Erkl. 716.
[2]) „ „ 717.

nahme besteht nur an solchen Orten, wo die Transportkosten den Preis derart steigern, dass etwa in der Nähe vorkommender Kalisalpeter sich erheblich billiger stellt.

2). Das Molekulargewicht des Chilisalpeters ($NaNO_3$ = 85) ist bedeutend kleiner als das des Kalisalpeters (KNO_3 = 101). Man bedarf z. B. zur Darstellung von 63 Teilen Salpetersäure auf 98 Teile Schwefelsäure

= 85 Teile Chilisalpeter oder
= 101 Teil Kalisalpeter:

$$85 \text{ Gewt. } NaNO_3 + 98 \text{ Gewt. } H_2SO_4 = 63 \text{ Gewt. } HNO_3 + 120 \text{ Gewt. } NaHSO_4$$

$$101 \text{ Gewt. } KNO_3 + 98 \text{ Gewt. } H_2SO_4 = 63 \text{ Gewt. } HNO_3 + 136 \text{ Gewt. } KHSO_4$$

3). Die Affinität der Salpetersäure zum Natrium ist geringer als zum Kalium. Die Umsetzung geht daher bei Anwendung von Chilisalpeter bei niedrigerer Temperatur als bei Anwendung von Kalisalpeter vor sich, was eine Ersparnis an Heizmaterial ergibt.

Erkl. 717. Gusseisen wird von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure nicht oder nur ganz unbedeutend angegriffen.

Erkl. 718. Die Bildung der Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure erfolgt der Theorie nach, wie nachstehende Gleichungen ausdrücken in zwei aufeinanderfolgenden Prozessen:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$
$$NaHSO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3$$

Es entstehen nämlich durch Einwirkung von 1 Molekul Schwefelsäure zunächst 1 Molekul saures schwefelsaures Natrium ($NaHSO_4$) und 1 Molekul Salpetersäure. Da aber das saure schwefelsaure Natrium ($NaHSO_4$) auch noch die Fähigkeit besitzt, auf Natriumnitrat einzuwirken, so findet ein zweiter Umsetzungsprozess statt, in welchem das entstandene Molekul saures schwefelsaures Natrium sich noch mit einem zweiten Molekul Natriumnitrat umsetzt, und zwar unter Bildung von einem Molekul schwefelsaurem Natrium (Na_2SO_4) und einem weiteren Molekul Salpetersäure.

Wenn man daher den ganzen chemischen Vorgang als einen Prozess betrachtet, so wird derselbe durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{170 \text{ Gewt.}}{2\,NaNO_3} + \underset{98 \text{ Gewt.}}{H_2SO_4} = \underset{126 \text{ Gewt.}}{2\,HNO_3} + Na_2SO_4$$

Es müsste demnach 1 Molekulargewicht Schwefelsäure (98 Gewichtsteile) zur Zersetzung von 2 Molekulargewichten Chilisalpeter (170 Gewichtsteile) und der Gewinnung von 126 Gewichtsteilen reiner Salpetersäure ausreichen.

In der Praxis kommen aber auch noch andere Gesichtspunkte in Betracht, nämlich die einer vorteilhaften Darstellung. Würde man nämlich die theoretischen Verhältnisse bei der Gewinnung von Salpetersäure anwenden wollen,

oben mit einer verschliessbaren Oeffnung versehen und in einer Heizanlage, welche mit dem Deckel dd verschlossen wird, eingemauert ist. Man füllt ihn etwa $^2/_3$ voll mit 1 Gewichtsteil Chilisalpeter und $1\,^1/_4$ bis $1\,^1/_2$ Gewichtsteilen gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure, und zwar in der Weise, dass man zuerst den Salpeter und dann mittels Trichter die Schwefelsäure einschüttet [1].

Die aus Steingut hergestellten Woulfschen Flaschen E, G, J, welche durch die Glasröhren F und H miteinander verbunden und mit etwas Wasser versehen sind, das durch die mit Stopfen versehenen Oeffnungen www eingefüllt ist, stehen durch die in das eiserne Leitungsrohr mittels Lehm eingekittete Glasröhre D mit dem Kessel C in Verbindung.

Die Erhitzung des Kessels C erfolgt durch den seitlich gelegenen Feuerherd B, unter welchem sich das Aschenloch A befindet. Um nun das Zerspringen der Kondensationsgefässe infolge des Einströmens der heissen Salpetersäuredämpfe zu verhüten, werden die Heizgase durch Herablassen des Schiebers S so lange durch den Kanal M geleitet, auf dem die Woulfschen Flaschen stehen, bis die letzteren genügend vorgewärmt sind. Ist dieses vollkommen erreicht, so wird der Schieber S, wie in der Figur 141 dargestellt ist, wieder soweit gehoben, dass der obere Abzugskanal M geschlossen ist und die Verbrennungsgase durch den tieferliegenden Kanal L nach N und dann in den Schornstein abziehen.

Wird nun das Gemenge des Kessels C erwärmt, so entwickeln sich infolge Umsetzung Salpetersäuredämpfe, welche auf dem Weg durch D, E, F, G, H, J etc. zur Kondensation gelangen [2]).

Man kann dann auf diese Weise, je nachdem man mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure und zur Kondensation bezw. Absorption kleinere oder grössere Wassermengen anwendet, auch stärkere oder schwächere Salpetersäure darstellen oder gewinnen.

---

[1]) Siehe Erkl. 718.
[2]) „ „ 719.

so würden sich folgende Nachteile geltend machen:

1). Zur Bewirkung der Umsetzung des zuerst entstehenden sauren schwefelsauren Natriums ($NaHSO_4$) mit salpetersaurem Natrium in schwefelsaures Natrium (Na_2SO_4) und Salpetersäure ist eine derartig hohe Temperatur erforderlich, dass sich auch gleichzeitig ein grosser Teil von der gebildeten Salpetersäure in Stickstofftetroxyd, Wasser und Sauerstoff zersetzen würde:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + H_2O + O, \text{ und}$$

2). das im Kessel zurückbleibende schwefelsaure Natrium (Na_2SO_4) würde eine feste Salzmasse bilden, welche schwer und nur unter steter Beschädigung des Kessels zu entfernen wäre.

Mehrbedarf an Heizmaterial, schnelle Abnützung der Einrichtung und Verlust an Salpetersäure würden also die hauptsächlichsten Nachteile sein.

Erhöht man aber die Schwefelsäuremenge um soviel, dass saures schwefelsaures Natrium als Rückstand erhalten wird, so geht der Umsetzungsprozess bei niedrigerer Temperatur vor sich und der Verlust durch Zersetzung von Salpetersäure wird vermindert. Ausserdem lässt sich auch saures schwefelsaures Natrium, welches schon bei niedriger Temperatur schmilzt, leicht entfernen. Es sind dieses Vorteile, welche den geringen Mehrverbrauch an Schwefelsäure bedeutend überwiegen.

Erkl. 719. Bei der fabrikmässigen Darstellung der Salpetersäure werden die nicht kondensierten und aus dem letzten Kondensator entweichenden Dämpfe in einen sog. Koksturm geleitet, wo sie mit herabrieselndem Wasser und mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen und absorbiert werden. Hierbei wird auch gleichzeitig das entstandene Stickstofftetroxyd (NO_2) in Salpetersäure übergeführt:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$
$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

Erkl. 720. Man hat zur Salpetersäuregewinnung ausser der nebenstehend beschriebenen Vorrichtung unter andern auch noch solche im Gebrauch, bei welchen je zwei retortenförmige Eisenkessel, die nur am Boden beheizt werden, mit staffelförmig aufgestellten Kondensatoren verbunden sind.

Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Natriumnitrat erfolgt, wegen der Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure, nach der Gleichung:

$$H_2SO_4 + NaNO_3 = NaHSO_4 + HNO_3$$

H_2SO_4	$NaNO_3$	$NaHSO_4$	HNO_3
Schwefelsäure	Natriumnitrat (Chilisalpeter)	Saures schwefelsaures Natrium	Salpetersäure

Das gebildete saure schwefelsaure Natrium bleibt im Kessel zurück, indem es nicht flüchtig ist, und wird durch die Kesselöffnung entfernt [1]).

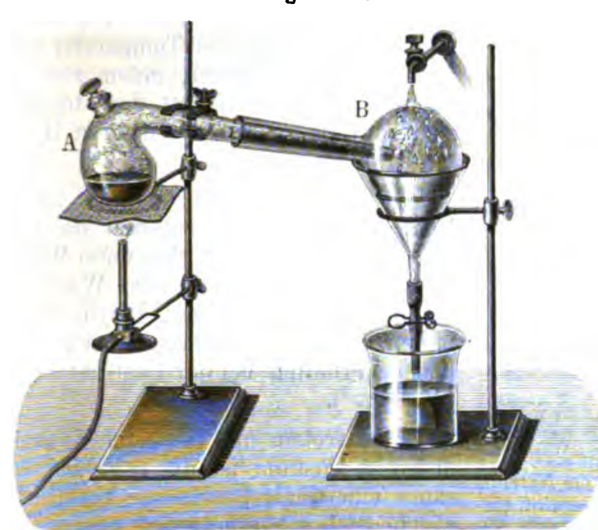
[1]) Siehe Erkl. 720.

Frage 220. Auf welche Weise kann man die Darstellung oder Gewinnung der Salpetersäure experimentell zeigen?

Antwort. Die Darstellung oder Gewinnung der Salpetersäure kann man unter anderem durch folgendes Experiment zeigen:

Experiment 116. Eine circa $^1/_2$ Liter fassende und mit Glasstopfen verschliessbare tubulierte Retorte A befestige man, wie in

Figur 142.



der Figur 142 gezeigt ist, an einem Stativ und schiebe deren Hals in die Vorlage B, welche in einem Glastrichter liegt, der von einem zweiten Stativ gehalten wird. Hierauf fülle man durch den Tubulus der Retorte A in dieselbe circa 30 Gramm trockenen gepulverten, sog. Natron- oder Kalisalpeter [1]), und mittels eines Trichters soviel konzentrierte Schwefelsäure, dass nach dem Umrühren mit einem Glasstab ein dünner flüssiger Brei gebildet wird.

Erwärmt man jetzt mittels einer Gaslampe die durch ein untergelegtes Drahtnetz geschützte Retorte A allmählich, so entwickeln sich infolge Einwirkung von Schwefelsäure und Salpeter aufeinander in kurzer Zeit Dämpfe von abdestillierender Salpetersäure, welche sich in der durch Wasser gekühlten Vorlage B verdichten.

Man achte aber darauf, dass aus einem aufgestellten Behälter fortwährend Kühlwasser auf die Vorlage B träufelt, so dass der Trichter beständig gefüllt bleibt und das bereits erwärmte Wasser über den Rand nach dem untergestellten Becherglas fortwährend abfliesst. Die Destillation wird eingestellt, sobald eine genügende Menge Salpetersäure gewonnen ist, indem schliesslich auch Schwefelsäure überdestilliert, besonders wenn die Temperatur zu hoch steigt [2]).

Erkl. 721. Verwendet man in nebenstehendem Experiment 116 zur Darstellung von Salpetersäure Kalisalpeter, so findet folgende Umsetzung statt:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4$$

KNO_3	H_2SO_4	HNO_3	$KHSO_4$
Kaliumnitrat (Kalisalpeter)	Schwefelsäure	Salpetersäure	Saures schwefelsaures Kalium

Erkl. 722. Bei der Darstellung von Salpetersäure, siehe Experiment 116, sorge man dafür, dass genügender Luftwechsel vorhanden ist, da die Dämpfe besonders auf die Lunge sehr nachteilig wirken. Man führt daher den Versuch am besten im Freien oder unter einem guten Abzug aus. Ebenso halte man auch eine zweite Vorlage bereit, welche bei der Wegnahme der ersteren sofort an deren Stelle gesetzt werden kann.

[1]) Siehe Erkl. 721.
[2]) „ „ 722.

δ). Ueber die Eigenschaften der Salpetersäure im allgemeinen.

Frage 221. Welche Eigenschaften zeigt die Salpetersäure im allgemeinen?

Antwort. Die Salpetersäure zeigt im allgemeinen unter anderem folgende Eigenschaften:

1). Die reine Salpetersäure, welche aus 22,2 % Stickstoff, 76,2 % Sauerstoff und 1,6 % Wasserstoff besteht, hat bei 0° ein spez. Gewicht von 1,559 (Wasser = 1).

2). Sie ist eine farblose Flüssigkeit von ätzend saurem Geschmack und Geruch, die bei −50° zu einer weissen kristal-

Erkl. 723. Das Wasser (H_2O) vermag sich mit andern Elementen so umzusetzen, dass entweder sein Wasserstoffgehalt ganz oder nur zur Hälfte vertreten oder substituiert wird:

$$\underset{\text{Natrium}}{Na_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Natriumhydrat}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Eisen}}{3\,Fe} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H_2}$$

Wird nun im Wassermolekul nur 1 Atom Wasserstoff ersetzt oder verdrängt, so bleibt der Wassermolekulrest OH übrig bezw. verbindet sich mit dem verdrängenden oder neu eintretenden Elementatom:

$$\begin{matrix} H{-}OH \\ H{-}OH \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ | \\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$$

2 Molekule Wasser; 2 Atome oder 1 Molekul Natrium; 2 Molekule Natriumhydroxylverbindung; 2 Atome = 1 Molekul ersetzter Wasserstoff

Man kann nun annehmen, dass 1 Atom Natrium in dem Wassermolekul 1 Atom Wasserstoff einfach substituiert, oder dass sich 1 Atom Natrium mit dem Wassermolekulrest OH verbindet. Es führen jedoch beide Annahmen zu dem obenerwähnten Resultate, dass der Wasserrest OH eine neue Verbindung eingeht.

Den bei der Entfernung eines Atoms Wasserstoff aus dem Wassermolekul verbleibenden Rest OH nennt man Hydroxyl und auch, da sich derselbe wie ein einwertiges Element verhält, ein einwertiges Radikal (siehe Erkl. 724).

Die Verbindungen der Elemente mit Hydroxyl, die sog. Hydroxylverbindungen, bezeichnet man daher als Hydrate oder Wasserverbindungen der Elemente und somit auch z. B. das Natriumhydroxyd oder Hydroxylnatrium (NaOH) einfach Natriumhydrat.

Erkl. 724. Das Wort „Radikal" ist von dem latein. „rādix, rādīcis" = die Wurzel abgeleitet und heisst die Grundlage. In der Chemie versteht man unter Radikale solche Atomgruppen, wie z. B. das Hydroxyl OH, welche sich bei Verbindungen und Zersetzungen wie einfache Elemente verhalten. Da man aber zuweilen auch die ersteren zusammengesetzte Radikale nennt, so bezeichnet man dann auch die Elemente als einfache Radikale (siehe Erkl. 725).

Erkl. 725. In der chemischen Nomenklatur (siehe Erkl. 60) werden die Radikale, besonders wo mehrere in einer Verbindung vorkommen, in der Regel durch Klammern kenntlich gemacht und dann ihre Anzahl durch eine rechts beigesetzte Zahl angegeben: $Ca(OH)_2$ = Calciumhydroxyd, $Fe_2(OH)_6$ = Eisenhydroxyd etc.

Erkl. 726. Sind von Körpern mehr als eine Hydrat- oder Wasserverbindung bekannt, so unterscheidet man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-,

linischen Masse erstarrt und bei +86° C. siedet. Sie verdampft in geringen Mengen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung starker Nebel, indem sich ihre Dämpfe mit Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft zu wasserreicheren Hydraten [1]) verbinden.

3). Die reine Salpetersäure ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Diese Mischung erfolgt aber unter Wärmeentbindung, indem sich neue Wasserverbindungen, das sind sog. Polyhydrate [2]), bilden, welche sich durch ein eigentümliches Verhalten bei der Destillation auszeichnen [3]).

4). In freiem und besonders in unverdünntem Zustand ist die reine Salpetersäure eine wenig beständige Verbindung, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung des Lichts, beim Kochen zum Teil und bei Rotglut vollständig in Stickstofftetroxyd (NO_2), Wasser (H_2O) und Sauerstoff (O) zersetzt:

$$4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$$

(siehe Experiment 117).

Sie färbt sich daher bei Zutritt des Lichts schon nach wenigen Tagen infolge Auflösung von gebildetem Stickstofftetroxyd gelb.

In der Weissglühhitze wird sie in Wasser (H_2O), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) zerlegt:

$$4\,HNO_3 = 2\,H_2O + 2\,N_2 + 5\,O_2$$

5). Die Salpetersäure wirkt auf alle Elemente mit Ausnahme von Stickstoff, Chlor, Brom, Gold, Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium stark oxydierend und wird dabei selbst in der verschiedensten Weise reduziert, jedoch in den meisten Fällen zu Stickstoffdioxyd (NO). Sie ist daher eines der energischsten Oxydationsmittel. Diese oxydierende bezw. auflösende Wirkung der Salpetersäure kommt aber gegenüber gewisser Metalle,

---

[1]) Siehe Antwort der Frage 120 unter 1). und Erkl. 723.
[2]) „ Erkl. 726.
[3]) „ „ 727.

Pentahydrate etc. (siehe Erkl. 621). Die wasser- bezw. hydroxylreicheren Verbindungen von Dihydrat aufwärts bezeichnet man dann als **Polyhydrate**, nach dem griech. *πολύς* (polys) = viel und *ὕδωρ* (hýdōr) = Wasser (s. Erkl. 500).

Erkl. 727. Wird reine Salpetersäure, deren Siedepunkt bei 86° C. liegt, mit viel Wasser vermischt, so dass sich Polyhydrate bilden, und hierauf der Destillation unterworfen, so findet man, dass die Siedetemperatur bedeutend höher geworden ist. Es destilliert dann unter fortwährendem Steigen der Temperatur eine **sehr verdünnte Säure** über. Hat aber der Siedepunkt 120,5° C. erreicht, so bleibt derselbe **stehen** und es geht jetzt eine **Säure von dem spez. Gewicht 1,414 über**, welche aus 68 % reiner Salpetersäure und 32 % Wasser besteht und dem Hydrat $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$ entspricht.

Letztere ist auch diejenige Säure, welche unter der Bezeichnung „**konzentrierte Salpetersäure**" in den Handel kommt und in welche alle stärkeren und schwächeren Säuren beim Kochen übergehen, indem die stärkeren sich zersetzen und die schwächeren Wasser verlieren, während die Säure von $HNO_3 + 3\,H_2O$ und einem spezifischen Gewicht von 1,414 sich unzersetzt überdestillieren lässt.

Erkl. 728. Es ist ratsam, die Salpetersäure nur mit lose aufgesetztem Glasstopfen verschlossen aufzubewahren. Es kann nämlich in dem Falle, wo der Stopfen dicht und fest eingedreht ist, sehr leicht vorkommen, dass nach längerem Stehen sich soviel Gas infolge Zersetzung in der Flasche anhäuft und der Druck so gross wird, dass eine Explosion stattfindet. Ausserdem hat man auch nach längerem Stehen stets zu befürchten, beim Oeffnen der Flasche von herausspritzender Säure verletzt zu werden.

wie z. B. Eisen, Blei und Silber etc. nur in geringem Masse bezw. gar nicht zur Geltung, wenn sie in stark konzentriertem Zustand mit denselben in Berührung gebracht wird [1]).

6). Durch die Salpetersäure werden übergeführt:

a). die Metalloide Schwefel, Phosphor, Kohle etc. in lösliche Säuren;

b). die Metalle Antimon, Zinn und Wolfram in unlösliche weisse Oxyde, das sind unlösliche Säureanhydride, und

c). alle übrigen Metalle in salpetersaure Salze oder sog. Nitrate.

7). Die Salpetersäure färbt die Haut und alle tierischen Stoffe gelb und zerstört dieselben schliesslich vollständig.

Auch auf viele andere organische Körper wirkt die Salpetersäure höchst energisch, oft bis zur völligen Zerstörung oxydierend und häufig unter beträchtlicher, sogar bis zur Entzündung steigender Wärmeentwickelung.

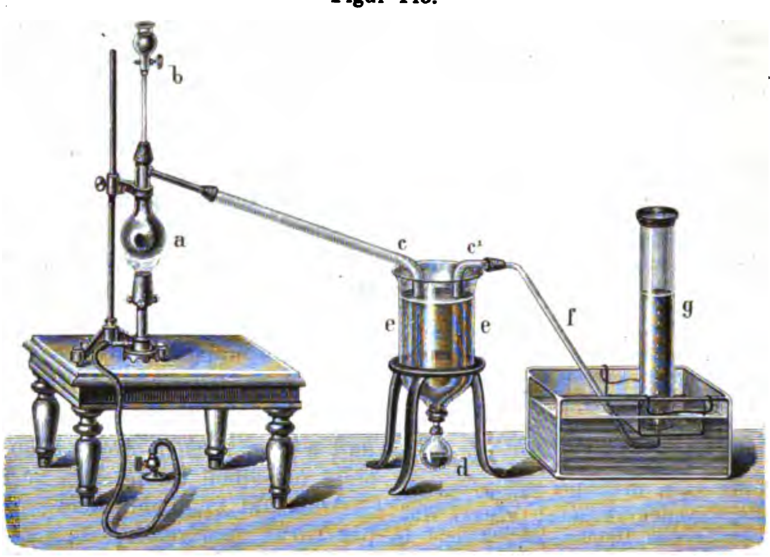
8). Die konzentrierte Salpetersäure hat ferner die Eigenschaft, mit einer Reihe organischer Körper sog. Nitroverbindungen zu bilden. Sie zerfällt dabei in die Atomgruppen HO, d. i. sog. Hydroxyl, und NO_2, d. i. das Radikal Nitryl oder Stickstofftetroxyd, und wirkt dann substituierend, indem die Atomgruppe NO_2 in der organischen Verbindung 1 Atom Wasserstoff ersetzt, welches sich gleichzeitig mit dem aus der Salpetersäure ausscheidenden Hydroxyl (HO) zu Wasser verbindet [2]).

[1]) Siehe Erkl. 728.
[2]) „ die Experimente 118—122.

Frage 222. Wie kann man experimentell beweisen, dass die Salpetersäure durch **schwache Rotglühhitze in Stickstofftetroxyd, Wasser und Sauerstoff zerlegt** wird?

Antwort. Dass die Salpetersäure durch **schwache Rotglühhitze in Stickstofftetroxyd** (NO_2), **Wasser** (H_2O) und **Sauerstoff** (O) zerlegt wird, kann man unter anderem durch den nachstehenden, von *A. W. Hofmann* angegebenen Versuch beweisen:

Figur 143.



Erkl. 729. Der Bimsstein hat bei nebenstehendem Experiment 117 nur den Zweck, durch rasches Aufsaugen sowohl eine vielseitige Hitzeeinwirkung zu ermöglichen, als auch zu verhindern, dass die Salpetersäure sofort in Tröpfchen zerstäubt. Würde nämlich die Salpetersäure direkt auf das erhitzte Platin aufträufeln, so spritzte dieselbe sofort auseinander und ein grösserer Teil Salpetersäuretröpfchen gelangte mit den zersetzten Dämpfen unzersetzt in die Kondensationsröhre.

Erkl. 730. Bei der Zusammensetzung des durch die Figur 143 dargestellten Apparats ist die Anwendung von Gipsbrei (siehe Erkl. 396) besonders deswegen geboten, weil Kautschuk und Kork von Salpetersäure und Stickstofftetroxyd stark angegriffen werden.

Erkl. 731. Die zu nebenstehendem Experiment 117 gebrauchte Salpetersäure darf vor allem nicht chlorhaltig sein, indem sonst der Platinapparat Not leidet. Platin wird nämlich von chlor- bezw. salzsäurehaltiger Salpetersäure aufgelöst.

Erkl. 732. In der Kondensationsröhre c c¹ bezw. dem Glaskölbchen d, siehe Figur 143, kommen bei Ausführung des Experiments 117 unzersetzte Salpetersäure, Stickstofftetroxyd und Wasser zur Verdichtung. Das Stickstofftetroxyd wird nur zum Teil von Salpetersäure aufgelöst, während ein anderer Teil infolge der

Experiment 117. Ein Platinkölbchen a, siehe Figur 143, welches seitlich eine Ausströmungsröhre hat, die in den längeren Schenkel c der U förmigen Kondensationsröhre c c¹ eingeführt ist, fülle man bis zum Hals mit ganz grobem Bimssteinpulver[1]) und setze in dasselbe die mit einem Hahn versehene Trichterröhre b, jedoch so, dass von derselben der Boden des Platinkölbchens a nicht berührt wird. Die gläserne U förmige Kondensationsröhre c c¹ ist an ihrer Biegung in eine enge Röhre ausgezogen und wird in der Weise in das unten mit einem durchbohrten Kork verschlossene trichterförmige Kühlgefäss e e eingesetzt, dass ihr Röhrenansatz durch den Kork reicht, damit das Glaskölbchen d daran festgekittet werden kann. Den zweiten Schenkel c¹ der Kondensationsröhre c c¹ verbinde man mit der Glasröhre f, welche nach dem in einer pneumatischen Wanne stehenden Auffangcylinder g führt. Hierauf dichte man alle Verbindungsstellen des ganzen Apparats mit Gipsbrei[2]) und fülle die Trichterröhre b, von welcher der Hahn geschlossen ist, mit reiner konzentrierter Salpetersäure[3]), und das Kühlgefäss e e mit Wasser, dem einige Stückchen Eis zugefügt sind.

Lässt man alsdann, nachdem das Platinkölbchen mittels einer starken Gasflamme bis zur Rotglut erhitzt ist, durch langsames

[1]) Siehe Erkl. 729.
[2]) „ „ 730.
[3]) „ „ 731.

Berührung mit Wasser sich in der Weise zersetzt, dass auch salpetrige Säure gebildet wird (siehe Antwort der Frage 199).

Erkl. 733. Da bei nebenstehendem Versuch (Experiment 117) alle nicht zur Kondensation kommenden sauren Dämpfe vom Sperrwasser des Auffangcylinders g vollständig absorbiert werden, so ist das infolge Zersetzung von Salpetersäure durch Rotglühhitze erhaltene Sauerstoffgas ziemlich rein. — Dasselbe kann, wie in dem Experiment 19 bereits gezeigt ist, durch einen glimmenden Holzspan leicht charakterisiert werden (s. auch Erkl. 641).

Drehen des Hahns der Trichterröhre b tropfenweise Salpetersäure zu dem erhitzten Bimsstein einfliessen, so zersetzt sich letztere infolge Einwirkung der Glühhitze in Stickstofftetroxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$$

In dem Glaskölbchen d sammelt sich bald eine rotbraune Flüssigkeit, welche aus kondensiertem Stickstofftetroxyd, unzersetzt übergegangener Salpetersäure und Wasser etc. besteht [1]), während im Wasser des Auffangcylinders g fortwährend Blasen eines farblosen Gases aufsteigen, welches Sauerstoff ist [2]).

[1]) Siehe Erkl. 732.
[2]) „ „ 733.

Frage 223. Welche besondere Eigenschaft zeigt die Salpetersäure in verdünntem Zustand?

Antwort. Die Salpetersäure zeigt im verdünnten Zustand die besondere Eigenschaft, bei der Einwirkung auf Metalle, je nach dem Grad der Verdünnung bezw. Vermischung mit Wasser, zum Teil mehr oder weniger desoxydiert oder reduziert zu werden [1]). So bilden sich aus der Salpetersäure, wie in umstehendem Schema gezeigt ist,

bei einem spezifischen Gewicht		
von	1,42	vorwiegend N_2O_4 (Stickstofftetroxyd)
„	1,35	„ N_2O_3 (Stickstofftrioxyd)
„	1,20	„ NO (Stickstoffdioxyd)
„	1,10	„ N_2O (Stickstoffmonoxyd)
„	1,03	„ NH_3 (Ammoniak)

Die Umsetzungen, welche nach *Wislicenus* bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zink je nach dem Grad der Konzentration der Säure stattfinden, werden durch die folgenden Gleichungen, in welchen der leichteren Uebersicht halber auf eine gleiche Metallmenge Bezug genommen ist, dargestellt:

[1]) Siehe Erkl. 734.

Erkl. 734. Bei der Salpetersäure übt ausser der Konzentration auch die Natur des oxydierten Körpers und die Temperatur, unter welcher die Einwirkung stattfindet, einen Einfluss auf die Zusammensetzung der entstehenden Zersetzungsprodukte:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$
Kupfer, Salpetersäure, Kupfernitrat, Wasser, Stickstoffdioxyd

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 = 3\,CuO + H_2O + 2\,NO$$
Kupfer, Salpetersäure, Kupferoxyd, Wasser, Stickstoffdioxyd

$$4\,Zn + 2\,HNO_3 = 4\,ZnO + H_2O + N_2O$$
Zink, Salpetersäure, Zinkoxyd, Wasser, Stickstoffmonoxyd

Auf Zink wirkt Salpetersäure von einem Gehalt an:			Es verbinden sich:		Hierbei werden reduziert:	Es entstehen:		
Reiner Salpetersäure	Wasser	Spez. Gewicht von	Zink und	Salpetersäure	Salpetersäure	Zinknitrat	Wasser	und die Reduktionsprodukte
$68{,}00\,HNO_3$	+ $32{,}00\,H_2O$	= 1,42 .	$12\,Zn$	+ $24\,HNO_3$	+ $24\,HNO_3$	= $12\,Zn(NO_3)_2$	+ $24\,H_2O$	+ $12\,N_2O_4$ (Stickstofftetroxyd)
$52{,}31\,HNO_3$	+ $47{,}69\,H_2O$	= 1,35 .	$12\,Zn$	+ $24\,HNO_3$	+ $12\,HNO_3$	= $12\,Zn(NO_3)_2$	+ $18\,H_2O$	+ $6\,N_2O_3$ (Stickstofftrioxyd)
$32{,}01\,HNO_3$	+ $67{,}99\,H_2O$	= 1,20 .	$12\,Zn$	+ $24\,HNO_3$	+ $8\,HNO_3$	= $12\,Zn(NO_3)_2$	+ $16\,H_2O$	+ $8\,NO$ (Stickstoffdioxyd)
$17{,}50\,HNO_3$	+ $82{,}50\,H_2O$	= 1,10 .	$12\,Zn$	+ $24\,HNO_3$	+ $6\,HNO_3$	= $12\,Zn(NO_3)_2$	+ $15\,H_2O$	+ $3\,N_2O$ (Stickstoffmonoxyd)
$5{,}02\,HNO_3$	+ $94{,}98\,H_2O$	= 1,03 .	$12\,Zn$	+ $24\,HNO_3$	+ $3\,HNO_3$	= $12\,Zn(NO_3)_2$	+ $9\,H_2O$	+ $3\,NH_3$ (Ammoniak)

Frage 224. Durch welche Versuche kann man die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper veranschaulichen?

Erkl. 735. Von der färbenden Eigenschaft der Salpetersäure gegenüber organischen Stoffen wird man in der Regel so oft und zwar unfreiwillig überzeugt, als man mit derselben zu arbeiten hat. Dieselbe kriecht, besonders in konzentriertem Zustand, selbst bei gutem Verschluss, stets an dem Glasstopfen in die Höhe und befeuchtet das Gefäss auch äusserlich. Man erhält dann beim Anfassen der Gefässe selbst nach sofortigem Waschen der Hände regelmässig gelbe Flecken an den Fingern und Nägeln, welche erst nach einer Neubildung von Haut und Nägeln oder Abschleifen mit Bimsstein etc. wieder verschwinden.

Erkl. 736. Die Eigenschaft der Salpetersäure, organische Stoffe gelb zu färben, findet auch in den Gewerben vielfache Verwertung. Es lassen sich auf diese Weise besonders helle Hölzer und Horn etc. dauerhaft gelb färben.

Figur 144.

Antwort. Die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper kann man unter anderem durch die folgenden Versuche veranschaulichen:

Experiment 118. Man tauche weisse Federn oder Seide in Salpetersäure. Es werden sowohl die Federn als auch die Seide von der Salpetersäure schön und dauernd gelb gefärbt[1]). Lässt man die Einwirkung nicht zu lange dauern und wendet man auch eine nicht zu konzentrierte Salpetersäure an, so erzielt man eine schöne Gelbfärbung, ohne dass eine vollständige Zerstörung dieser Körper bewirkt wird, und werden die Federn und Seide nach der kurzen Einwirkung der Salpetersäure genügend lange mit Wasser ausgewaschen, dann findet auch kein nachträglicher Zerfall mehr statt[2]).

Experiment 119. Man versetze in einem Reagensröhrchen etwas Wasser mit einigen Tropfen Indigolösung[3]) und füge zu der so erhaltenen blauen Flüssigkeit einige Tropfen Salpetersäure. Erwärmt man dann, wie in der Figur 144 gezeigt ist, die salpetersäurehaltige blaue Indigolösung, so entfärbt sich dieselbe, indem die Salpetersäure das sog. Indigoblau ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) zu einem fast farblosen Körper, d. i. Isatin ($C_8H_5NO_2$) unter Bildung von Wasser und Stickstoffdioxyd oxydiert[4]):

$$\underset{\text{Indigoblau}}{3\,C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO_3} = \underset{\text{Isatin}}{6\,C_8H_5NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4\,NO}$$

---

[1]) Siehe Erkl. 735.
[2]) „ „ 736.
[3]) „ „ 282.
[4]) „ „ 737.

Erkl. 737. Die in vorstehendem Experiment 119 erläuterte Eigenschaft der Salpetersäure, blauen Indigofarbstoff beim Erwärmen zu entfärben, benützt man auch, um die Anwesenheit von Salpetersäure oder deren Verbindungen in Gemischen nachzuweisen. Man muss aber in denjenigen Fällen, wo es sich um den Nachweis von salpetersauren Verbindungen (Nitrate) handelt, die Salpetersäure aus ihrer Verbindung frei machen. Dies wird nun dadurch erreicht, dass man der zu untersuchenden und durch Indigolösung blaugefärbten Lösung vor dem Erwärmen auch noch einige Tropfen Schwefelsäure zusetzt [siehe Antwort der Frage 218 unter 4).].

Figur 145.



Erkl. 738. Sog. rauchende Salpetersäure ist eine höchstkonzentrierte Salpetersäure, welche durch aufgelöstes Stickstofftetroxyd gelbrot gefärbt ist. Ausführliches über dieselbe ist in dem folgenden Abschnitt gesagt.

Erkl. 739. Dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele organische Stoffe, wie Sägespäne, Heu, Stroh etc. auch ohne äussere Wärmezufuhr eine derartig grosse Wärmeentwickelung stattfinden kann, dass Selbstentzündung erfolgt, lässt sich durch nachstehenden Versuch beweisen:

Man packe eine dünnwandige Glasflasche, welche 150 bis 200 Gramm konzentrierte rauchende Salpetersäure enthält, in eine Holzkiste, welche mit vollkommen trockenem Sägemehl, Heu, Stroh oder dergleichen gefüllt ist und verschliesse die Kiste mit einem Deckel. Wird nun die Glasflasche entweder kurz vor dem Schliessen des Deckels mittels einer dünnen Eisenstange entzwei gestossen oder von einem der Säureflasche beigepackten Stein oder sonstigen harten Gegenstand durch Hinwerfen der Kiste zertrümmert, so findet man nach 5 bis 10 Minuten beim Oeffnen des Deckels, dass der bereits halbverkohlte Inhalt der Kiste glimmt und sich beim Zutritt der Luft sofort in helle Flammen entfacht.

Experiment 120. Man fülle in einen Reagenscylinder etwas sog. rote rauchende Salpetersäure [1]) und schiebe in denselben, wie in der Figur 145 dargestellt ist, mittels eines Glasstabs einen Büschel pfropfähnlich zusammengeballter Rosshaare, jedoch so, dass die Flüssigkeit nicht berührt wird. Erhitzt man alsdann die rauchende Salpetersäure, damit sich Dämpfe entwickeln und in den Rosshaarpfropfen eindringen, so entzünden sich die Rosshaare und verglimmen zum Teil. In dem Fall aber, wo die Entzündung der Rosshaare infolge zu reichlicher Befeuchtung durch die entstehenden Dämpfe nicht eintritt, lasse man die Flamme die Reagensröhre an der Stelle einige Augenblicke bestreichen, wo sich der Rosshaarpfropfen befindet.

Man versäume aber nicht, in der Nähe ein leeres Becherglas bereit zu halten, in welches man die Säure, im Falle der Reagenscylinder zerspringt, entleeren kann.

Experiment 121. Man mische in einer kleinen Porzellanschale durch Rühren mit einem Glasstab rauchende Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure zu gleichen Teilen und stelle diese Mischung, wie in der Figur 146 gezeigt ist, in ein hohes Becherglas, damit man beim Spritzen nicht von Säure getroffen wird. Lässt man dann mittels eines langgestielten Löffelchens reines Terpentinöl in das Säuregemisch einträufeln, so wird von der konzentrierten Salpetersäure jeder herabfallende Tropfen Terpentinöl sofort, und zwar unter Explosion und Feuerschein und unter Bildung von sog. Terpentinsäure ($C_7H_{10}O_4$) etc. oxydiert [2]).

Figur 146.



[1]) Siehe Erkl. 738.
[2]) „ „ 739.

Der vorstehende Versuch lässt es daher dringend geboten erscheinen, konzentrierte Salpetersäure nur mit Kieselgur oder ähnlichen aufsaugenden indifferenten Körpern und niemals mit organischen Stoffen verpackt zu versenden. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass die Ursache mancher Feuerausbrüche beim Güter- und Posttransport zu Wasser und zu Land in der Verwendung von ungeeignetem Packmaterial beim Säureversand gelegen hat. Auch unterliegt es kaum einem Zweifel, dass die entzündende Wirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe, wie die anarchistischen Brandstiftungsversuche in Wien dargethan haben, auch bereits in der Verbrecherwelt bekannt ist. Sowohl der nachgewiesene Ankauf, als auch der persönliche Besitz und das Vorfinden am Ort der That von Salpetersäure, oder Glasflaschen, welche dieselbe enthalten hatten, können daher den Behörden der Polizei-, Post- und Bahnverwaltung geeignete Anhaltspunkte bei einer Untersuchung abgeben.

Erkl. 740. Da man im Handel auch noch ähnliche Körper, wie z. B. die vom Petroleum abdestillierten leichteren Bestandteile, welche Gemische verschieden zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe darstellen, als Benzol oder Benzin bezeichnet, so achte man darauf, dass man bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 122 nur reines und echtes Steinkohlenbenzol verwendet.

Erkl. 741. Das Nitrobenzol oder Mirabanöl, welches einen angenehmen bittermandelölähnlichen Geruch hat, wird in der Parfümerie vielfach als sogen. künstliches Bittermandelöl an Stelle des teuren echten Bittermandelöls verwendet. Auch dient es bei vielen andern technischen Erzeugnissen zur Verdeckung übler Gerüche.

Erkl. 742. Wird z. B. Baumwolle, welche als ziemlich reine Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) betrachtet wird, oder Phenol [$C_6H_5(OH)$] mit Salpetersäure behandelt, d. i. nitriert, so entstehen entsprechende Nitroverbindungen, indem in diesen organischen Körpern Wasserstoff durch das Radikal Nitryl (NO_2) substituiert wurde:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} = \underset{\text{Trinitrocellulose}}{C_6H_7(NO_2)_3O_5} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5(OH)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} = \underset{\substack{\text{Trinitrophenol}\\\text{(Pikrinsäure)}}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Ausführliches über die Nitroverbindungen der organischen Körper findet man in Kleyers Encyklopädie im Lehrbuch der organischen Chemie.

Experiment 122. Man gebe in ein kleines Glaskölbchen etwas rote rauchende Salpetersäure und füge zu derselben unter beständigem Umschwenken und Abkühlen tropfenweise Benzol [C_6H_6] [1]). Es bilden sich dann unter Wärmeentwickelung aus Salpetersäure (HNO_3) und Benzol (C_6H_6) wie folgt zwei neue Körper, nämlich Nitrobenzol [$C_6H_5(NO_2)$] und Wasser (H_2O):

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\substack{\text{Nitrobenzol}\\\text{(Mirabanöl)}}}{C_6H_5(NO_2)} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Es substituiert oder ersetzt nämlich die Atomgruppe bezw. das Radikal NO_2 = Nitryl oder Stickstofftetroxyd, welches aus der Spaltung der Salpetersäure:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\substack{\text{Nitryl oder}\\\text{Stickstofftetroxyd}}}{NO_2} + \underset{\text{Hydroxyl}}{HO}$$

hervorgeht, in dem Benzol (C_6H_6) 1 Atom Wasserstoff, das wiederum mit dem Hydroxyl (HO) zu Wasser zusammentritt:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_5H} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2OH} = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{HOH}$$

Giesst man nun das Gemisch von nitriertem Benzol, d. i. Nitrobenzol, und überschüssiger Salpetersäure in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, so scheidet sich das gebildete Nitrobenzol in Gestalt ölartiger Tropfen ab und sinkt, als spezifisch schwerer, zu Boden.

Bringt man einige Tropfen des so erhaltenen Nitrobenzols, nachdem man das Wasser von demselben abgeschüttet hat, auf Fliesspapier, so kann man sich von dem eigentümlichen, von Benzol verschiedenem bittermandelähnlichen Geruch des neugebildeten Körpers überzeugen [2]).

Es wurde also durch Einwirkung der Salpetersäure und zwar infolge Substitution eines Atoms Wasserstoff durch ein Salpetersäureradikal (NO_2) das auf Wasser schwimmende Benzol von dem spez. Gewicht 0,9 in den schwereren und in Wasser untersinkenden neuen Körper Nitrobenzol von dem spez. Gewicht 1,2 übergeführt [3]).

[1]) Siehe Erkl. 740.
[2]) „ „ 741.
[3]) „ „ 742.

a). Ueber die Verwertung der Salpetersäure im allgemeinen.

Frage 225. Welche Verwertung findet die Salpetersäure im allgemeinen?

Antwort. Die Salpetersäure findet im allgemeinen ihrer vielseitigen und energischen Wirkungen wegen eine ausgedehnte Verwertung:

In den Künsten und Gewerben bedient man sich der Salpetersäure unter anderem zum Aetzen von Kupfer- und Stahlplatten u. s. w. und zum Beizen von Kupfer-, Bronze-, Messing- und andern Metallgegenständen, sowie unter Zusatz von Eisen auch zum Schwarzfärben der Seide[1]) etc. und zum Rotfärben der Achate und anderer gegen Säure widerstandsfähiger Steine. Ebenso färbt man mit Salpetersäure Seide, Wolle und sonstige organische Stoffe gelb, oxydiert in der Kattundruckerei zur Herstellung von Mustern den bereits aufgefärbten blauen Indigofarbstoff[2]) und filzt in der Hutmacherei die Hasen- und Kaninchenhaare.

In besonders erheblichen Mengen kommt die Salpetersäure in der Chemie und chemischen Industrie zur Anwendung, wo sie zur Darstellung der Schwefel-, Phosphor-, Jod-, Arsen- und der Oxalsäure, sowie des Dextrins und der salpetersauren Verbindungen des Silbers, des Kupfers, des Bleis, des Quecksilbers und vieler anderer Körper, sowie zur Scheidung des Silbers vom Gold[3]) verwendet wird.

Von grosser Wichtigkeit ist die Verwertung der Salpetersäure in der organischen Chemie, wo sie eine bedeutende Rolle spielt und in der mannigfaltigsten Weise und in ganz erheblicher Menge benützt wird. So dient sie zur Darstellung einer Reihe von Nitrosubstitutionsprodukten, welche wiederum das Ausgangsmaterial beim synthetischen Aufbau[4]) einer grossen Anzahl neuer und wichtiger organischer Körper bilden, wie z. B. Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Dinitronaphtol[5]), Pikrinsäure u. s. w. Ebenso findet ein nicht minder hervorragender Ver-

[1]) Siehe Erkl. 743.
[2]) „ Experiment 119.
[3]) „ Erkl. 744.
[4]) „ „ 12.
[5]) „ „ 745.

Erkl. 743. In Lyon betrug in der Seidenfärberei der tägliche Verbrauch an Salpetersäure 12 t = 12000 kg. Derselbe hat dort jetzt bedeutend nachgelassen, indem die Schwarzfärberei der Seide sich auch an andern Orten, wie Zürich u. a. m., ausgedehnt hat.

Erkl. 744. Der Eigenschaft, aus Metallgemischen von Gold und Silber nur das Silber zu lösen und das Gold als feines Pulver ungelöst zurückzulassen, verdankt die Salpetersäure den Namen „Scheidewasser“ (französ. = eau-forte, holländ. = sterkwater, ital. = acqua forte, russisch = krep kaia vodka etc.). Es findet aber nur dann eine vollständige Scheidung beider Metalle bezw. ein Ausziehen des Silbers (Quartation, d. i. Vierteilung) statt, wenn die Legierung auf 1 Teil Gold mindestens 4 Teile Silber enthält.

Erkl. 745. Es werden dargestellt aus dem Nitrobenzol (siehe Erkl. 741) die Anilinfarbstoffe, aus dem Nitronaphtalin das Naphtalinrot und aus dem Dinitronaphtol das Naphtalingelb u. s. w.

Erkl. 746. Die hauptsächlichsten Handelssorten der Salpetersäure sind die folgenden:

a). Rohe oder unvollkommen reine Salpetersäure:

1). einfaches Scheidewasser vom spezifischen Gewicht = 1,35 bis 1,38 oder einem Gehalt von = 55 bis 60 % HNO_3, und

2). doppeltes Scheidewasser oder gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure des Handels vom spez. Gewicht = 1,40 bis 1,42 oder einem Gehalt von = 65 bis 70 % HNO_3.

b). Reine Salpetersäure:

1). gewöhnliche reine Salpetersäure vom spez. Gewicht = 1,185 oder einem Gehalt von 30 % HNO_3, und

2). rote rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht = 1,5 bis 1,52.

brauch statt bei der Erzeugung der heftigen Explosionsstoffe: Knallsilber, Knallquecksilber etc. und der als furchtbare Sprengmittel bekannten Nitroverbindungen: Nitroglycerin (Dynamit), Melenit, Schiessbaumwolle [1]) u. s. w. [2]).

[1]) Siehe Erkl. 742. [2]) Siehe Erkl. 746.

ζ). Ueber die Entdeckung der Salpetersäure im allgemeinen.

Frage 226. Welche geschichtlichen Ueberlieferungen sind von der Entdeckung der Salpetersäure im allgemeinen bekannt?

Antwort. Von der Entdeckung der Salpetersäure sind im allgemeinen unter anderem die folgenden geschichtlichen Ueberlieferungen bekannt:

Die Darstellung von Salpetersäure hat der arabische Alchimist *Geber* [1]) schon gegen Ende des 8. Jahrhunderts beschrieben. Dieselbe bestand in dem starken Glühen der verschiedensten Gemische von Salpeter mit Kupfervitriol, Eisenvitriol, Alaun, Kieselerde u. a. m. *Geber*, welcher auch zuerst die Eigenschaften der Salpetersäure studiert hat, nannte sie Aqua dissolutiva und seltener auch Aqua fortis.

Die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter und Vitriolöl (Schwefelsäure), welche auch heute noch gebräuchlich ist, lehrte *Rudolf Glauber* [2]), nachdem *Raimund Lulle* [3]) dieselbe bereits im 13. Jahrhundert im grossen durch starkes Glühen eines Gemisches von Thon und Salpeter dargestellt hat.

Mit der Erforschung der Eigenschaften der Salpetersäure beschäftigten sich nach *Geber* hauptsächlich *Boyle*, *Mayow*, *Bergmann* u. a. m. Die erste Kenntnis über ihre Zusammensetzung verdankt man *Cavendish*, welcher 1784 durch Versuche nachwies, dass sich Stickstoff und Sauerstoff beim Durchschlagen des elektrischen Funkens zu einer Lackmustinktur rötenden Säure, d. i. Salpetersäure vereinigen. Eine genauere analytische Untersuchung über die Zusammensetzung der Salpetersäure hat 1786 *Lavoisier* ausgeführt.

[1]) Siehe Erkl. 747.
[2]) „ „ 748.
[3]) „ „ 749.

Erkl. 747. *Abu Moussah Dschaffar al Sofi Geber*, geb. zu Hauran in Mesopotamien, war in damaliger Zeit der berühmteste Alchimist (Chemiker), Mathematiker und Astronom, so dass er der König der Araber genannt wurde. Ihm wird auch die Erfindung der Algebra, sowie der Glaube an eine Universalmedizin und an ein Ineinanderverwandeln der Metalle oder die Kunst des Goldmachens zugeschrieben.

Erkl. 748. Der vielfach bekannte Alchimist *Joh. Rudolf Glauber*, geb. 1603 (1604) in Karlsbad in Franken, lebte in Wien, Salzburg, Frankfurt a. M., Köln, und starb 1668 in Amsterdam. Er ist auch der Entdecker des nach ihm benannten Glaubersalzes, d. i. schwefelsaures Natrium.

Erkl. 749. Der Alchimist *Raimundus Lullus*, geb. 1234 in Palma auf der Insel Malorca und † als Missionar in Afrika, ist der Begründer der Ars magna Lulli, d. i. die grosse Lullische Kunst, welche darin bestand, alle Begriffe schematisch so anzuordnen, dass ihre Erkenntnis durch Uebersichtlichkeit erleichtert wird. Durch eine solche rein logisch-mechanische Methode wollte er alle wissenschaftlichen Aufgaben lösen und auf diese Weise die ganze Philosophie reformieren. Von ihm wurden auch schon zur Bezeichnung gewisser Grundbegriffe einzelne Buchstaben gewählt.

Lullus huldigte auch dem Glauben an die Kunst Gold zu machen, welche Schwärmerei von seinen Anhängern, den sogen. Lullisten, noch lange gepflegt wurde.

11). Ueber die rote oder sog. rauchende Salpetersäure im allgemeinen.

Frage 227. Was versteht man unter roter oder rauchender Salpetersäure im allgemeinen und wie wird dieselbe dargestellt?

Antwort. Unter roter oder rauchender Salpetersäure ($HNO_3 + ?NO_2$) versteht man im allgemeinen eine starke konzentrierte Salpetersäure, welche erhebliche Mengen Stickstofftetroxyd (NO_2) aufgelöst enthält und infolgedessen rot gefärbt erscheint [1]). Sie kann daher nur als ein unbestimmtes Gemenge von Salpetersäure (HNO_3) und Stickstofftetroxyd (NO_2) und nicht als eine bestimmte reine chemische Verbindung betrachtet werden [2]).

Die rauchende Salpetersäure, welche in der Regel ein spez. Gewicht von 1,5 bis 1,552 hat, stösst an der Luft reichlich braunrote Dämpfe von Stickstofftetroxyd aus, erstarrt bei —49° C. zu einer rotbraunen Masse und unterscheidet sich in ihren übrigen Eigenschaften nur darin von der gewöhnlichen bezw. reinen Salpetersäure, dass sie bedeutend energischer wirkt [3]).

Sie wird hauptsächlich in der Weise dargestellt, dass man einem Gemisch von circa 100 Gewt. salpetersaurem Kalium (KNO_3) oder 85 Gewt. salpetersaurem Natrium ($NaNO_3$) mit 100 Gewt. [4]) konzentrierter sog. englischer Schwefelsäure (H_2SO_4) zur Bewirkung einer gleichzeitigen Stickstofftetroxydentwickelung circa 3½ Gewt. Stärkemehl zusetzt und das Ganze, wie bei der Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure, der Destillation unterwirft [5]).

Erkl. 750. Die rote rauchende Salpetersäure, welche unter andern noch folgende Namen führt: latein. Acidum nitricum fumans, Acidum hyponitrico-nitricum, Spriritus nitri fumans; engl. Nitrous acid; franz. Acide azotique fumant, verdankt ihre intensivere Wirkung dem aufgelösten Stickstofftetroxyd (NO_2), welches an oxydierbare Körper unter Bildung von Stickstoffdioxyd (NO) ausserordentlich leicht Sauerstoff abgibt.

Erkl. 751. Verdünnt man unter beständigem Abkühlen und Umrühren rote rauchende Salpetersäure tropfenweise mit eiskaltem Wasser, so färbt sich die Mischung erst grün und dann kupfervitriolblau. Oder tröpfelt man zu kühlgehaltenem Wasser eiskalte rauchende Salpetersäure, so tritt der Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge ein und zwar in beiden Fällen durch Ueberführung des Stickstofftetroxyds der rauchenden Salpetersäure in blaue salpetrige Säure:

$$\underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Die Flüssigkeit erscheint so lange grün, als noch unzersetztes gelbliches Stickstofftetroxyd mit bereits gebildeter blauer salpetriger Säure zusammengemischt ist (eine Mischung von gelb und blau erscheint grün). Es tritt daher die blaue Farbe erst dann vollkommen und rein hervor, wenn auch der letzte Rest des in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen gelben Stickstofftetroxyds in blaue salpetrige Säure übergeführt ist.

Erkl. 752. Auch die rote rauchende Salpetersäure findet sowohl in der Wissenschaft als auch in der Technik eine vielseitige Nutzanwendung. Man gebraucht sie sehr häufig als Oxydations- und Lösungsmittel und zur Herstellung vieler wichtiger Nitroverbindungen (siehe Erkl. 742).

---

1) Siehe Antwort der Frage 198 unter 5).
2) „ Erkl. 750.
3) „ Antwort der Frage 225 und die Erkl. 751 und 752.
4) „ „ 718.
5) „ Experiment 116.

12). Ueber die Mischung der Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure oder das sog. Königswasser im allgemeinen.

Frage 228. Welche besonderen Eigenschaften besitzt die Mischung der Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure, das sog. Königswasser?

Erkl. 753. Das Königswasser führt unter andern noch folgende Namen: Salpetersalzsäure, Goldscheidewasser; latein. = Aqua regis, Aqua regia, Acidum chloro-nitrosum; engl. = Nitromuriatic acid; französ. = Eau régale, Acide chloro-azotique; holl. = Köningswater; ital. = Acqua regia etc.

Erkl. 754. Die Bereitung des Königswassers lehrte schon der Araber *Geber*. Den Namen Königswasser findet man im 15 Jahrhundert angewendet; er rührt davon her, dass das Gold, welches von den Alchimisten der König der Metalle genannt wurde, sich nur in diesem Säuregemisch auflöst. Noch gegen Ende des 18. Jahrhunderts stellte man eine Art Königswasser durch eine vollständige Sättigung von kalter Salpetersäure mit Kochsalz oder Salmiak dar und verwandte dasselbe zur Darstellung von Goldsalz.

Erkl. 755. Leitet man die beim Erwärmen von Königswasser entwickelten gelben Dämpfe, welche aus Chlor (Cl), Nitrosylchlorid (NOCl) und Nitroxylchlorid (NO_2Cl) bestehen, in eine mittels Kältemischung gekühlte Kondensationsröhre, so verdichten sich diese Gase zu einer bei — 7° C. siedenden rotbraunen Flüssigkeit.

Antwort. Die Mischung der Salpetersäure (HNO_3) mit Chlorwasserstoffsäure (HCl), d. i. Königswasser, besitzt die besondere Eigenschaft, Metalle, wie Gold und Platin, welche der Wirkung anderer Säuren vollkommen widerstehen, aufzulösen [1].

Wird nämlich 1 Teil Salpetersäure (HNO_3) mit 2 bis 4 Teilen Chlorwasserstoffsäure, d. i. sog. Salzsäure (HCl), gemischt, so entsteht, besonders wenn die Säuren konzentriert sind, eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erwärmen gelbe Dämpfe ausstösst [2]). Es wirken beide Säuren zersetzend aufeinander, so dass ausser freiem Chlor neue Verbindungen entstehen, welche wenig beständig sind und auch sehr leicht noch ihren Chlorgehalt abgeben:

$$\underset{\text{Salpeter-säure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure}}{4\,HCl} = \underset{\text{Nitrosyl-chlorid}}{NOCl} + \underset{\text{Nitrosyldi-chlorid}}{NO_2Cl} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Die lösende Eigenschaft der Salpetersalzsäure, d. i. Königswasser, ist daher dem Umstand zuzuschreiben, dass besonders beim Erwärmen in der Weise Chlor (Cl) entbunden wird, dass es in statu nascendi zur Wirkung kommt [3]).

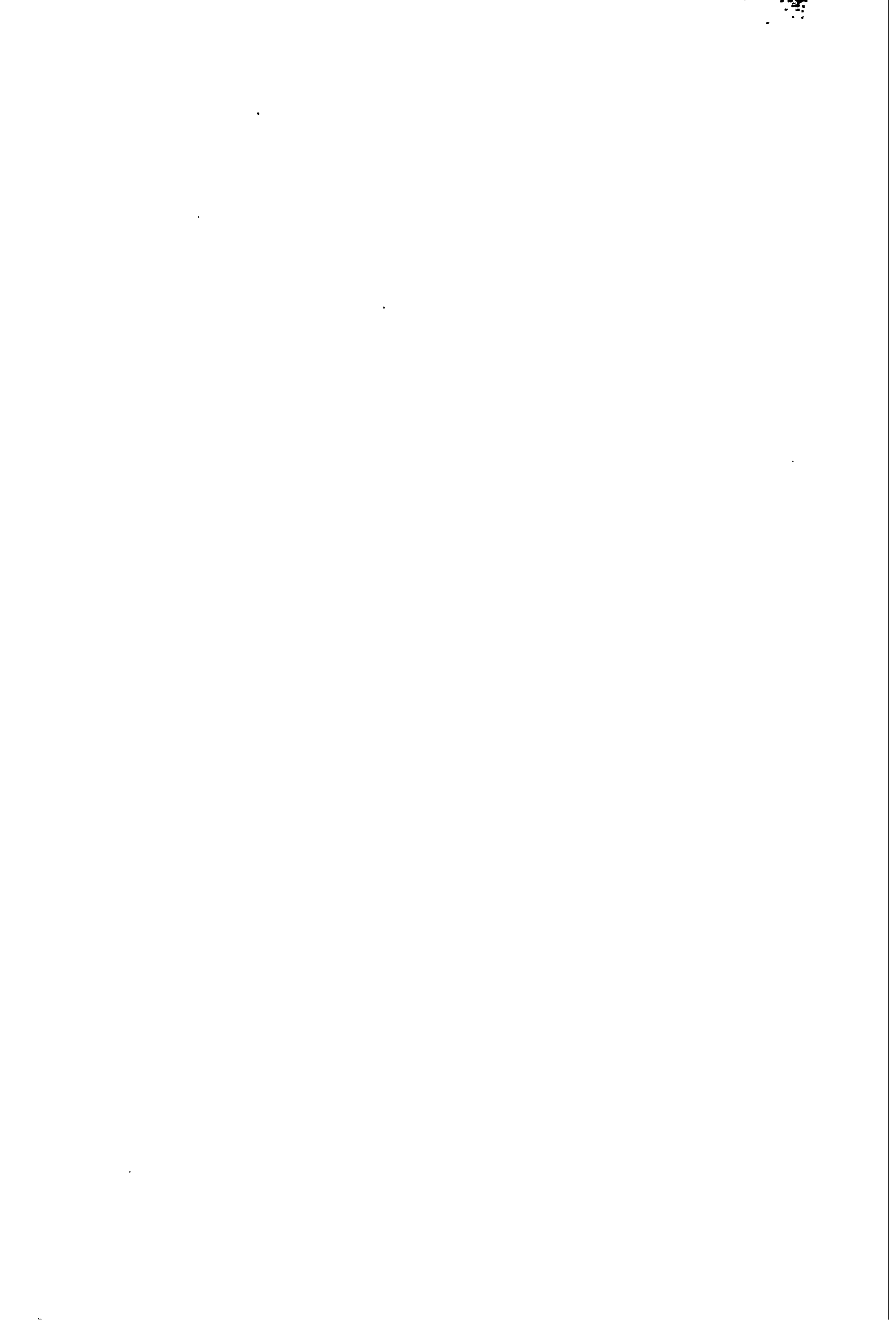
[1]) Siehe die Erkl. 753 und 754.
[2]) „ Erkl. 755.
[3]) „ Experiment 122.

Frage 229. Welcher experimentellen Erläuterungen kann man sich bedienen, um die auflösende Wirkung des Königswassers darzuthun?

Antwort. Um die auflösende Wirkung des Königswassers darzuthun, kann man sich der folgenden experimentellen Erläuterungen bedienen:

Experiment 123. Man lege in ein Becherglas, siehe Figur 147, ein Stückchen Gold-

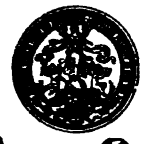
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



331. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 330. — Seite 257—272.
Mit 10 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst**, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren **Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 330. — Seite 257—272. Mit 10 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

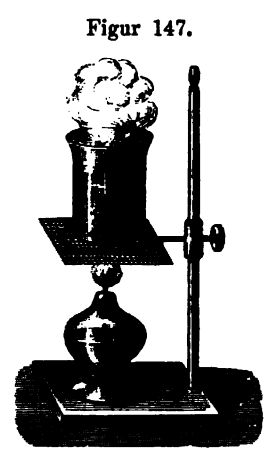
Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Figur 147.



Erkl. 756. Bei der Auflösung von Gold, Platin oder anderen Metallen durch Königswasser verbindet sich nicht nur das bei Einwirkung der beiden Säuren aufeinander in Freiheit gesetzte Chlor, sondern auch dasjenige, welches in den zuerst zur Bildung kommenden Körpern Nitrosylchlorid und Nitroxylchlorid enthalten ist und zwar unter Abscheidung von Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd, wie in folgenden Gleichungen gezeigt ist:

$$2HNO_3 + 4HCl = NOCl + NO_2Cl + Cl_2 + 3H_2O$$

Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Nitrosylchlorid, Nitroxylchlorid, Chlor, Wasser

$$Au_2 + Cl_2 + 2NOCl + 2NO_2Cl = 2AuCl_3 + 2NO_2 + 2NO$$

Gold, Chlor, Nitrosylchlorid, Nitroxylchlorid, Goldchlorid, Stickstofftetroxyd, Stickstoffdioxyd

Das Stickstoffdioxyd (NO) nimmt aber an der atmosphärischen Luft sofort Sauerstoff auf und oxydiert sich ebenfalls zu Stickstofftetroxyd:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Stickstoffdioxyd, Sauerstoff, Stickstofftetroxyd

Erkl. 757. Das Königswasser findet sowohl in der Wissenschaft als auch in der Technik häufig Anwendung wegen der Eigenschaft, Metalle und andere, der Einwirkung sonstiger Lösungsmittel widerstehende Körper anzugreifen bezw. zu zersetzen.

oder Platinblech und übergiesse dasselbe zuerst mit circa 20 g reiner und besonders vollkommen chlorfreier Salpetersäure (HNO_3). Das Gold- bezw. Platinblech wird nicht aufgelöst, selbst nicht nach längerem Erwärmen.

Man nehme nun mittels eines Glasstabs das Metallblech aus der Salpetersäure heraus, spüle mit Wasser gehörig ab und bringe es in ein zweites Becherglas, in welchem sich circa 40 g reine Chlorwasserstoffsäure (HCl) befinden; die benützte Salpetersäure stelle man beiseite. Aber auch die Chlorwasserstoffsäure übt, selbst beim Erhitzen bis zum Kochen, eine lösende Wirkung auf dieses Metall nicht aus, sondern lässt dasselbe vollkommen unversehrt.

Fügt man jetzt aber der wirkungslos gebliebenen Chlorwasserstoffsäure noch die bereits ebenfalls vergeblich angewendeten und dann zurückgestellten 20 g reine Salpetersäure hinzu, so dass eine Mischung beider Säuren, d. i. Königswasser oder Salpetersalzsäure gebildet wird, so zeigen sich an der Metalloberfläche sofort kleine Gasbläschen, welche in der Flüssigkeit in die Höhe steigen und die Auflösung des eingelegten Gold- bezw. Platinblechs beginnt. Erwärmt man nun noch das Säuregemisch, wie in der Figur 147 dargestellt ist, so löst sich das Metall in ganz kurzer Zeit zu einer gelben Flüssigkeit auf:

$$HNO_3 + 3HCl + Au = 2H_2O + NO + AuCl_3$$

Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Gold, Wasser, Stickstoffdioxyd, Goldchlorid

(Siehe die Erkl. 756 und 757.)

D. Ueber den Kohlenstoff oder das Carbonium.

Symbol = C. Atomgewicht = 12. (Vierwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Kohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 230. Wie findet sich der Kohlenstoff oder das Carbonium in der Natur vor?

Erkl. 758. Das Wort „Carbonium" (auch Carboneum, Carbonicum, Carbogenium) kommt von dem latein. „carbo" = die Kohle.

Erkl. 759. Der Name „Diamant" (auch Demant) ist französisch (diamant) und kommt von dem griech. „ἀδάμας" (adámas), latein. ădămas, ădămantis = das härteste Erz, eigentlich der Unbezwingbare. Das Wort bezeichnet also einen Körper, der doppelt so hart als das härteste Erz ist. Da kristallisierter reiner Kohlenstoff, d. i. Diamant, in der That alle bis jetzt bekannten Körper an Härte übertrifft, so ist sein Name Diamant sehr bezeichnend.

Erkl. 760. Der Name „Graphit", latein. „Graphites" oder „Plumbāgo" (Reissblei), „Plumbum nigrum", kommt von dem griech. „γράφω, γράφειν" (grápho, grápheín) = schreiben, „γραφίς" (graphis) = Griffel zum Schreiben. Es werden aus dem Graphit die sog. Bleistifte gefertigt.

Der Graphit führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: deutsch = Wasserblei; franz. = Charbon minéral, Plombagine, Mine de plomb noire; englisch = Black lead, Pottloh; arabisch = Rossassie; dänisch = Blyant; spanisch = Grafite, Lapiz plomo; holländ. = Tekenlood; italienisch = Piombaggine; schwedisch = Blyerts u. s. w.

Erkl. 761. Die Bezeichnung „amorph" oder „amorphisch" für Körper, die eine bestimmte Gestalt durch Kristallisation nicht angenommen haben, mithin nicht kristallisiert sind, kommt von dem griech. „α" (a) = ohne und „μορφή" (morphée) = Gestalt. Das Wort heisst also eigentlich „gestaltlos".

Erkl. 762. Die Bezeichnung „Anthracit" oder „Anthrakit" kommt von dem griech. „ἀνθρακίτης" (anthrakítaes) = kohlenartig, ἄνθραξ, gen. ἄνθρακος (anthrax, kos) = Kohle (Kohlenblende, Glanzkohle).

Erkl. 763. Die zuweilen angewendete Bezeichnung „Lithantrax" für die Steinkohle ist aus den griech. Wörtern „λίθος" (lithos) = der Stein und „ἄνθραξ" (anthrax) = Kohle, zusammengesetzt (siehe vorige Erkl.).

Antwort. Der Kohlenstoff oder das Carbonium[1]), von welchem drei allotrope Modifikationen bekannt sind, nämlich:

1). Diamant[2]),
2). Graphit[3]) und
3). amorpher[4]) Kohlenstoff,

gehört zu denjenigen Elementen, die sich in der Natur in grösster Menge und allgemein verbreitet vorfinden.

In freiem Zustand kommt der Kohlenstoff ziemlich selten vollkommen rein und kristallisiert vor, d. i. als Diamant und Graphit; hingegen in grosser Menge, aber mehr oder weniger vollkommen rein und stets amorph als Anthracitkohle[5]), Steinkohle[6]), Braunkohle, Torf etc.

Auch in gebundenem Zustand sind ungeheure Massen von Kohlenstoff vorhanden. So bildet er mit Sauerstoff das Kohlensäureanhydrid (CO_2), das sowohl frei in unserer Atmosphäre als auch gebunden in den Kalksteinen, der Kreide und dem Marmor ganzer Gebirge enthalten ist. Auch in allen organischen Körpern ist der Kohlenstoff neben Stickstoff und Wasserstoff als wesentlicher Bestandteil in reichlichen Mengen vertreten. Es enthalten das Erdöl, der Asphalt und alle tierischen und pflanzlichen Stoffe stets Kohlenstoff, so dass sich auch hier grosse Vorräte an Kohlenstoff aufgespeichert finden.

---

[1]) Siehe Erkl. 758.
[2]) „ „ 759.
[3]) „ „ 760.
[4]) „ „ 761.
[5]) „ „ 762.
[6]) „ „ 763.

Frage 231. Welches sind die hauptsächlichsten Fundorte des Diamanten?

Antwort. Die hauptsächlichsten Fundorte des Diamanten sind Brasilien (Provinz Minas-Geräes), Indien (Bengalen, Golkonda etc.), Borneo und das Kapland. Er findet sich dort ganz spärlich in den älteren Gesteinsmassen eingeschlossen, wie vorzugsweise im Itacolumit, einem quarzreichen Glimmerschiefer, welcher seinen Namen von dem Berge Itacolumi hat, dessen Hauptmasse er bildet [1]; er wird auch mit grosser Mühe und unter wechselndem Glück aus dem Sand der Flüsse und dem angeschwemmten Boden, die beide aus den Trümmern jener Gesteine herrühren, ausgelesen bezw. ausgewaschen [2].

[1]) Siehe Erkl. 764.
[2]) „ „ 765.

Erkl. 764. Die Beobachtung von *Jeremejew*, dass in dem Xanthophyllit, einem Minerale des Urals, ebenfalls Diamanten eingewachsen vorkommen, scheint auf einem Irrtum zu beruhen.

Erkl. 765. Einer der grössten Diamanten ist der in Indien gefundene und im französischen Kronschatz befindliche „Regent“, welcher 137 Karat wiegt und auf einen Wert von 4 Millionen Mark geschätzt wird. Derselbe wog vor dem Schleifen, siehe Figur 148, 410 Karat = 86,92 g (siehe Erkl. 766).

Figur 148.



Erkl. 766. Das Karat = 212 Milligramm ist die Gewichtseinheit, nach welcher die Diamanten gehandelt werden. Das Wort Carat oder Karat soll von dem arabischen oder ostindischen Kūara, dem Namen der Samenkörner eines afrikanischen Baums herkommen. Diese Samenkörner sind nämlich nach dem Trocknen ziemlich gleich schwer und wurden daher von den Eingebornen zum Goldwiegen benützt und seinerzeit auch nach Indien gebracht.

Frage 232. Wie kommt der Graphit in der Natur vor, und welches sind seine hauptsächlichsten Fundorte?

Antwort. Der Graphit kommt in der Natur besonders reichlich im Urgebirge vor, namentlich im Granit, Gneiss, Urkalk, im Glimmer- und Thonschiefer, wo er in Form grauschwarzer, vollkommen undurchsichtiger und metallglänzender Massen von blätterigem Gefüge mächtige Gänge, Lager, Nester und Stöcke bildet.

Seine hauptsächlichsten Fundorte sind unter andern: Auerbach in der

Bergstrasse, Friedrichsroda, Gadernheim im Odenwald, Germannsdorf in Bayern [1]), Marbach, Montabaur, Passau, Wundsiedel in Bayern, Yps, Böhmen (Schwarzbach), Steiermark, Mähren und andere österreichische Länder, Borrowdale in Schottland, Keswick in Cumberland, Pargas in Finnland, das Tunkiskische Gebiet Südsibiriens [2]), Grönland, die Insel Ceylon, Newyork, Massachusetts und St. John in Neubraunschweig etc. [3])

[1]) Siehe Erkl. 767.
[2]) „ „ 768.
[3]) „ „ 769.

Erkl. 767. Das bei Germannsdorf in neuerer Zeit entdeckte Lager des vorzüglichsten Graphits hat eine Mächtigkeit von 10 Metern.

Erkl. 768. Die berühmte Fabersche Bleistiftfabrik verarbeitet hauptsächlich Graphit aus den Gruben im Tunkiskischen Gebiet Südsibiriens.

Erkl. 769. In Bayern wurden im Jahr 1879 = 991,9 Tonnen Graphit im Wert von 112140 Mark und im Jahr 1880 = 1450 Tonnen im Wert von 153314 Mark zu Tage gefördert.

Frage 233. Wie ist der amorphe Kohlenstoff in der Natur verbreitet?

Antwort. Der amorphe Kohlenstoff ist in der Natur ziemlich häufig und in fast unerschöpflichen Mengen verbreitet. Er findet sich als Anthracitkohle, Steinkohle, Braunkohle etc. in allen Weltteilen in unermesslichen Lagern in der Erde und verdankt seinen Ursprung ungeheuren Wäldern und sonstigen Pflanzenbeständen [1]), welche vor vielen Jahrtausenden untergingen oder verschüttet worden sind. Es haben sich diese gewaltigen Quantitäten kohlenstoffreicher Pflanzengebilde unter Abschluss der Luft und bei fortwährendem Tiefersinken unter Einwirkung von grossem Druck und Feuchtigkeit allmählich ihres Sauerstoffs und Wasserstoffs mehr und mehr entledigt, bis sie zu jener Kohlenstoffmasse reduziert waren, die wir heute als fossile [2]) Kohle bezeichnen.

[1]) Siehe Erkl. 770.
[2]) „ „ 771.

Erkl. 770. Die in der fossilen Kohle vorkommenden Abdrücke und deutlich erkennbaren Ueberreste von Pflanzen, wie Blätter und ganze Baumstämme einer längst ausgestorbenen Vegetation dienen als Bestätigung dafür, dass der natürlich vorkommende amorphe Kohlenstoff pflanzlichen Ursprungs ist. Besonders in der jüngeren fossilen Kohle, d. i. die Braunkohle, findet man sehr häufig in Form und Gestalt noch vollständig erhaltene Baumstämme, Pflanzenstengel und Blätter aller Art in grosser Menge. Auch der Torf, der als der jüngste, natürlich vorkommende amorphe Kohlenstoff betrachtet werden kann und welcher sich gegenwärtig noch aus Sumpfpflanzen der Hypnum- und Spagnumarten bildet, ist ein Zeuge der natürlichen Kohlenbildung.

Erkl. 771. Das Wort „fossĭl“ kommt von dem latein. „fossĭlis“ = ausgegraben und bedeutet, dass die damit bezeichneten Körper, besonders als urweltliche Ueberbleibsel, aus der Erde gegraben sind.

---

2). Ueber die Darstellung des Kohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 234. Was kann man über die künstliche Darstellung des Diamanten durch Kristallisation von amorphem Kohlenstoff im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die künstliche Darstellung des Diamanten durch Kristallisation von amorphem Kohlenstoff kann man folgendes aussagen:

Erkl. 772. Die Auflösung des Kohlenstoffs und dessen kristallinische Wiederausscheidung als Diamant soll vor einigen Jahren *J. B. Hannay* gelungen sein, allerdings unter Umständen, die sich von denjenigen, welche bei früheren Versuchen berücksichtigt wurden, wesentlich unterscheiden. Es ist nämlich durch neuere Versuche gezeigt, dass alle Gase in unmittelbarer Nähe ihrer kritischen Temperatur (siehe Erkl. 528) in einen Zustand geraten, in welchem sie weder als wirkliche Flüssigkeit noch als richtiges Gas aufzufassen sind. Bei diesem Punkt bilden diese Gase einen wirklichen Uebergangszustand zwischen den beiden Aggregatzuständen, aus welchem sie durch geringe Druckverminderung in den wahren gasförmigen, und durch geringe Abkühlung in den flüssigen Zustand übergehen. Es hat sich aber auch gezeigt, dass Flüssigkeiten, welche Stoffe gelöst enthalten, über ihre kritische Temperatur erhitzt und in jenen Zwischenzustand übergeführt werden können, ohne dass sie die gelösten Stoffe ausscheiden. Die Ausscheidung solcher gelöster Stoffe erfolgt vielmehr nach einer Druck- oder Temperaturverminderung und zwar unter plötzlicher Kristallisation. Ferner hat sich ergeben, dass Gase, welche durch Ueberhitzen in den Zwischenzustand und unter grossen Druck gebracht worden sind, ähnlich wie eine Flüssigkeit die Eigenschaft besitzen, auch noch nachträglich feste Stoffe aufzulösen und bei eintretender Druckverminderung oder Abkühlung dieselben wieder kristallinisch auszuscheiden.

Auf diesen Thatsachen fussend, soll *Hannay* kleine Diamanten in folgender Weise künstlich dargestellt haben:

Einmal soll er Leuchtgas, Magnesiummetall und etwas Wasser in einer dicken starken Eisenröhre eingeschlossen und dann zur Rotglut erhitzt haben. Hierbei habe das Magnesium die Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases zersetzt, so dass einesteils eine beständige Magnesiumwasserstoffverbindung gebildet und andrerseits feinzerteilter Kohlenstoff ausgeschieden worden sei. Der Kohlenstoff soll sich dann im Moment der Ausscheidung infolge des hohen Drucks und der hohen Temperatur im Wasserdampf gelöst und sich nach dem Erkalten in Form kleiner Kristalle als Diamant abgeschieden haben.

Ein andermal will *Hannay* dadurch noch bessere Resultate erzielt haben, dass er Kohlenwasserstoffverbindungen und Magnesium mit feuer- und druckbeständigen Gasen (als solche verwendete er Kohlenstickstoffverbindungen, z. B. Cyangas u. s. w.) eingeschlossen und erhitzt hat. Er will dadurch den zur Ausscheidung gebrachten Kohlenstoff unter grossem Druck und hoher Temperatur in dem Cyangas zur Lösung und späteren kristallinischen Abscheidung gebracht haben.

Man hat seit langer Zeit versucht, den amorphen Kohlenstoff durch Auflösen oder Erhitzen in eine gelöste, flüssige oder dampfartige Form zu bringen, in der Erwartung, dass er dann in die erste allotrope Modifikation übergehe, d. i. sich kristallinisch als Diamant ausscheiden werde. Da sich aber bei dem geschmolzenen Eisen, dem einzigen Lösungsmittel, der einverleibte Kohlenstoff stets nur graphitartig ausschied und eine Ueberführung des Kohlenstoffs in den flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand mittels Hitze nicht erzielt werden konnte, so blieben alle in dieser Richtung gemachten Versuche resultatlos [1]). Auch die Versuche, mittels des elektrischen Stroms eine Verflüssigung amorphen Kohlenstoffs oder eine kristallinische Ausscheidung aus Verbindungen zu erzielen, haben sich als vergeblich erwiesen.

[1]) Siehe Erkl. 772.

Frage 235. In welchen Fällen findet eine künstliche Graphitbildung statt?

Antwort. Eine künstliche Graphitbildung, welche in der Regel nicht durch besondere Prozesse herbeigeführt wird, findet unter anderem in folgenden Fällen statt:

1). Wenn schmelzendes Eisen längere Zeit mit amorphem Kohlenstoff in Berührung war, so dass von letzterem reichliche Mengen aufgelöst worden sind, dann scheidet sich bei dem allmählichen Erkalten des Eisens der aufgelöste Kohlenstoff in Form von Graphit kristallinisch aus [1]).

2). Wenn durch Glühen die Cyanverbindungen der sogen. Rotlauge in der Sodafabrikation [2]) oder

3). wenn schwere Kohlenwasserstoffe zersetzt werden. Es scheidet sich dann der Kohlenstoff der zersetzten Verbindungen als Graphitpulver aus.

[1]) Siehe Erkl. 773.
[2]) „ „ 774.

Erkl. 773. In den Blasenräumen der Eisenschlacken und in den Höhlen und Fugen der Gestellsteine der Hochöfen finden sich regelmässig ansehnliche Mengen von sog. künstlichem Graphit, welcher sich aus amorpher Kohle gebildet hat.

Erkl. 774. Es werden in der Sodafabrikation bei der Verarbeitung der Rotlauge beträchtliche Mengen von feinpulverigem Graphit gewonnen [siehe in diesem Lehrbuch den Abschnitt über die Darstellung des kohlensauren Natriums (Soda)].

Frage 236. Wie wird der amorphe Kohlenstoff im allgemeinen künstlich dargestellt, und wie nennt man die dabei bewirkten Zersetzungen?

Antwort. Der amorphe Kohlenstoff wird im allgemeinen durch unvollkommene Verbrennung bezw. Zersetzung kohlenstoffreicher organischer Substanzen [1]) mittels Hitze künstlich dargestellt. Hierbei entweichen die mit Kohlenstoff verbundenen Bestandteile Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Form flüchtiger Verbindungen fast vollständig, während der grösste Teil des Kohlenstoffs und die nicht flüchtigen mineralischen Körper, die sog. Aschenbestandteile, zurückbleiben.

Erfolgt diese unvollkommene Verbrennung oder Zersetzung organischer Stoffe zum Zwecke der Gewinnung amorphen Kohlenstoffs bei nur ungenügendem Luft- bezw. Sauerstoffzutritt [2]), so nennt man sie einfache Verkohlung; geht dieselbe in geschlossenen Apparaten unter Abschluss der atmosphärischen Luft vor

[1]) Siehe Erkl. 775.
[2]) „ Antwort der Fragen 116—118.

Erkl. 775. Das Wort „Substanz“ kommt vom latein. „substantia“ = das Wesen, der wesentliche Inhalt oder Teil eines Stoffs, das Beste einer Sache, und bedeutet hier hauptsächliche oder wesentliche Teile oder Stoffe tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

sich, also lediglich infolge äusserer Hitzeeinwirkung, so nennt man sie trockene Destillation [1]).

[1]) Siehe Erkl. 573.

Frage 237. Welche Arten von künstlich dargestelltem amorphem Kohlenstoff oder sogen. Kohle unterscheidet man im allgemeinen, und welches sind die wichtigeren derselben?

Antwort. Je nach dem Körper, der zur künstlichen Darstellung amorphen Kohlenstoffs oder sog. Kohle verwendet wird, unterscheidet man verschiedene Arten von Kohle.

Die wichtigeren derselben sind unter andern:

1). Der Russ oder Kienruss,
2). die Pflanzen- oder vegetabilische Kohle [1]),
3). die Tier- oder animalische Kohle [2]),
4). der Koks [3]) und die Retortenkohle [4]).

[1]) Siehe Erkl. 776.
[2]) „ „ 777.
[3]) „ „ 778.
[4]) „ „ 779.

Erkl. 776. Das Wort „vegetabilisch" kommt von dem spätlatein. „vĕgĕtābĭlĭs" = von Pflanzen herrührend, pflanzenartig, zeigt also den pflanzlichen Ursprung eines Körpers (hier der Kohle) an.

Erkl. 777. Das Wort „animalisch" kommt von dem latein. „animal" = ein lebendes Geschöpf, ein Tier, und bezeichnet hier, dass die Kohle aus tierischen Körperteilen gewonnen ist.

Erkl. 778. Unter „Koks", von dem engl. „Coke" = abgebrannte (fälschlich abgeschwefelte) Steinkohle, versteht man die Rückstände, welche bei der trockenen Destillation oder nach der unvollkommenen Verbrennung der Steinkohlen zurückbleiben.

Erkl. 779. Die „Retortenkohle" ist ein amorpher Kohlenstoff, der sich besonders in den Retorten der Gasfabriken in grösserer Menge als dichte harte und graphitähnliche Masse ansetzt.

Frage 238. Worin besteht das Verfahren der Russgewinnung im allgemeinen?

Antwort. Das Verfahren der Russgewinnung besteht im allgemeinen hauptsächlich darin, dass man kohlen- und wasserstoffreiche Körper von geringem Sauerstoffgehalt, wie z. B. Harz (Kolophonium) und harzreiche Hölzer, Fett und fette Oele, Terpentinöl, schwere Theeröle, Theer, Asphalt, Naphtalin, Petroleum etc., bei spärlichem, ungenügendem Luftzutritt verbrennt und dabei den sich in feinstem Zustand ausscheidenden Kohlenstoff, d. i. Russ, durch Luftzug in Kammern, Kanäle oder Leinwandtrommeln leitet und sich dort sammeln lässt [1]).

Werden nämlich kohlen- und wasser-

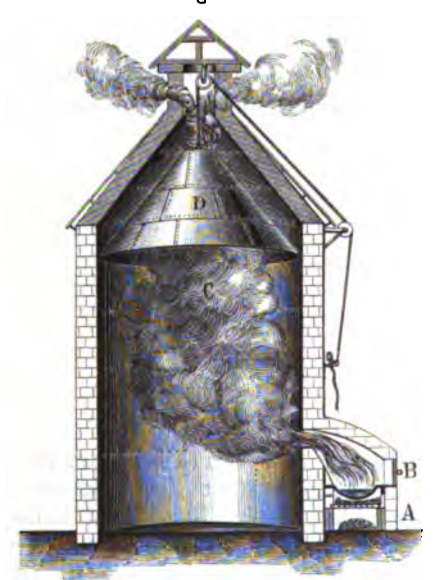
[1]) Siehe Erkl. 780.

Erkl. 780. Zum Kienrussbrennen benützt man in der Technik verschiedene Anlagen, welche aber alle darin übereinstimmen, dass die Luftzufuhr derart beschränkt ist, dass eine nur unvollkommene Verbrennung der angewendeten Stoffe stattfinden kann. Eine solche Anlage stellt die Figur 149 dar. In dem geschlossenen Feuerherd A steht eine flache Metallpfanne, welche die russgebenden Stoffe, wie Harz, Oel etc. aufnimmt. Die mit dem Verschluss B versehene Oeffnung dient sowohl zur Entzündung als auch zur Regulierung des Luftzutritts. Der geschlossene Raum über der Pfanne steht mit der cylinderförmigen Kammer C in Verbindung, welche oben mit einem mittels Drahtseil an einer Rolle aufgehenkten kegelförmigen Blechmantel D geschlossen ist. Der Blechcylinder ist mit Oeffnungen zum Abzug

der Verbrennungsgase versehen und hat eine solche Weite, dass er sich in der Kammer senken und heben lässt, so dass man den an der Wandung angesetzten Russ von Zeit zu Zeit herunterkratzen kann. Die zur Russgewinnung bestimmten Stoffe werden so lange erhitzt, bis sie von einem durch die Oeffnung an B genäherten Feuerbrand entzündet werden und fortbrennen.

Werden nun in einem solchen Apparat Oel, Harz oder andere geeignete Stoffe bei ungenügendem Luftzutritt verbrannt, so gelangen die abgeschiedenen Russteilchen, wie in der Figur 149 angedeutet ist, in die sog. Russkammer und setzen sich darin ab. Da nun der so gewonnene Russ in der Regel mit mehr oder weniger unverbrannten harzigen und theerigen Bestandteilen verunreinigt ist, so wird derselbe, sofern es sich um die Gewinnung eines reinen Präparats handelt, von diesen Stoffen durch Glühen in einem geschlossenen Tiegel befreit (siehe Erkl. 781).

Figur 149.



Erkl. 781. Eine sehr ergiebige und billige Russgewinnung findet in den Petroleumdistrikten Nordamerikas statt, wo man das der Erde in grosser Menge entströmende Kohlenwasserstoffgas entzündet und dann die Verbrennungsprodukte zur Ablagerung des Russes einfach in grosse Verschläge leitet. Es werden dort auch auf diese Weise die natürlichen Gasquellen nutzbar gemacht und erhebliche Quantitäten Russ gewonnen.

Erkl. 782. Ein dem Kienruss ähnliches Produkt ist der Glanzruss. Derselbe bildet sich besonders in Schornsteinen und Ofenröhren als

stoffreiche Substanzen unter ungenügender Luft- bezw. Sauerstoffzufuhr verbrannt, so findet die Verbrennung zunächst und hauptsächlich auf Kosten des Wasserstoffs statt; es bildet sich unter anderem Wasserdampf, während Kohlenstoff ausgeschieden wird. Da aber bei der Verbrennung des Wasserstoffs bereits der grösste Teil des in ungenügender Menge zugeleiteten Sauerstoffs verbraucht wird, so verbrennt aus Mangel an Sauerstoff auch nur ein geringer Teil des aus der Wasserstoffverbindung freigewordenen Kohlenstoffs zu Kohlensäureanhydrid ($C + O_2 = CO_2$) und der grösste Teil bleibt als Russ zurück [1]).

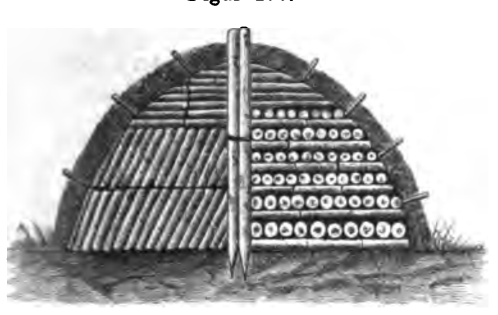
[1]) Siehe Erkl. 782.

glänzendschwarze brüchige und pechartige Masse und enthält ausser Kohlenstoff eine grössere Menge theerartiger Kohlenwasserstoffe und andere Produkte der trockenen Destillation. In fremden Sprachen führt der Glanzruss unter andern folgende Bezeichnungen: lateinisch = Fuligo splendens; französisch = Suie; englisch = Soot; chinesisch = Po-cao-tchouan; spanisch = Hollin; holländisch = Roet; italienisch = Fuliggine; schwedisch = Glans-sot.

Frage 239. Wie wird die wichtigste vegetabilische Kohle, d. i. die Holzkohle, hauptsächlich dargestellt?

Erkl. 783. Die Holzkohle, lateinisch = Carbo ligni, Carbo e ligno, wird im Französischen einfach Charbon végétal = Pflanzenkohle genannt. In andern Sprachen wird dieselbe wie folgt bezeichnet: englisch = Woodcharcoal; arabisch = Almas, Fahm chobie; chinesisch = Chē-tan; im Dakhni (indisch) = Kroyla; spanisch = Carbon; italienisch = Carbone di legna; holländisch = Houtskool; persisch = Zegal chohie; russisch = Brevesnoi ugol; schwedisch = Kol; in Ostindien: im Tamil = Adapoo currie und im Telugu = Poibogula; türkisch = Odoun Keumouru.

Figur 150.



Figur 151.



Antwort. Die wichtigste vegetabilische Kohle, d. i. die Holzkohle[1]), wird hauptsächlich auf zweierlei Art durch Verkohlung der verschiedensten Holzarten dargestellt.

In besonders holzreichen Gegenden wird das Holz, wie in der Figur 150 dargestellt ist, auf folgende Weise zu einem kegelförmigen Haufen, einem sog. Meiler, aufgeschichtet und bei mangelndem Luftzutritt verbrannt:

Auf einer möglichst horizontalen Fläche werden mehrere grosse Holzscheite senkrecht aufgerichtet und dann um dieselben herum das übrige Holz in Schichten bis zu einer Höhe von 2—3 Metern kegelförmig aufgebaut. Hierauf wird der so erhaltene Meiler zunächst mit Reisig, Moos und dergl. und dann mit Erde und Rasen bedeckt, siehe Figur 151. Entfernt man nun die in der Mitte des Meilers senkrecht aufgestellten Holzscheite, die sog. Quandeln, so entsteht in demselben ein Kanal, welcher sowohl mit den Zwischenräumen des aufgeschichteten Holzes als auch mit den am Boden des Meilers freigelassenen Zuglöchern in Verbindung steht und den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Holzes Abzug gestattet. Der in dieser Weise vorgerichtete Meiler wird nun durch brennende Späne etc., die oben in den Quandelschacht geworfen werden, entzündet. Ist nun derselbe gehörig in Brand geraten, so füllt man den Quandelschacht wieder mit Holz, verschliesst denselben und leitet die Verbrennung allmählich fortschreitend immer mehr nach unten, indem man neue Löcher in die Decke einsticht und die ersten wieder schliesst.

---

[1]) Siehe Erkl. 783.

Sobald auch aus den am Fusse befindlichen Oeffnungen hellblauer Rauch entweicht, werden alle Oeffnungen dicht verschlossen, da nunmehr die Verkohlung des Holzes beendet ist. Nach Verlauf weiterer 24 Stunden wird der Meiler geöffnet und die noch glühenden Kohlen durch Besprengen mit Wasser gelöscht. Man verwendet zu einem Brand circa 100 Kubikmeter Holz, das bei guter Wartung in circa einer Woche verkohlt und 20—28 Gewichtsprozent oder 50 bis 75 Volumenprozent Kohle liefert.

In Gegenden aber, wo einesteils das Holz teurer ist und zweitens auch die Zersetzungsprodukte desselben verwendet werden sollen, bewirkt man die Verkohlung des Holzes durch trockene Destillation. Es wird dann das Holz, welches bereits bei 400° Celsius verkohlt, in geschlossenen eisernen Retorten, die mit gekühlten Kondensationsgefässen in Verbindung stehen, erhitzt und dann gleichzeitig mit der Holzkohle auch noch Holzessig, Teer etc. als Destillationsprodukte gewonnen. Das letztere Verfahren ist besonders dann vorteilhaft, wenn die Beheizung der Retorten mit billigem Brennmaterial, wie Steinkohle etc., bewirkt werden kann [1]).

[1]) Siehe Erkl. 784.

Erkl. 784. Man hat früher besonders zum medizinischen Gebrauch als Heilmittel ausser der Holzkohle unter andern noch folgende vegetabilische Kohlen dargestellt:

1). Die Brotkohle,
2). die Meertangkohle und
3). die Zuckerkohle.

Die Brotkohle, welche unter der latein. Bezeichnung „Carbo panis" in der Medizin eingeführt war, wurde durch unvollständige Verkohlung harter Brotkrusten gewonnen und hauptsächlich als Zahnpulver und Magenmittel angewendet. Sie stellt zerrieben ein schwarzbraunes Pulver dar. Dieselbe wird wohl jetzt nur noch höchstselten gebraucht.

Die Meertangkohle, welche als vegetabilischer Mohr (latein. = Aethiops vegetabilis) ebenfalls als Heilmittel verwendet wurde, stellte man durch vollständige Verkohlung von Meertang (Fucus vesiculosus) in Tiegeln dar. Sie enthält die Bestandteile des Meerwassers, schmeckt daher salzig und verdankt ihre medizinische Verwendung hauptsächlich ihrem Jod- (und Brom-) Gehalt. Auch sie findet jetzt nur selten eine Verwertung.

Die Zuckerkohle erhält man durch langsames Erhitzen von Zucker in bedeckten Tiegeln als eine glänzendschwarze, harte und brüchige Masse, welche aus reinem amorphem Kohlenstoff besteht. Die ursprünglich blasige brüchige Zuckerkohle kann man zu einer dichten festen Masse machen, wenn man dieselbe mit reinem Zuckersirup tränkt, dann von neuem glüht und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis die Kohle die gewünschte Dichte und Härte erlangt hat. In ähnlicher Weise lassen sich dann auch andere poröse Kohlen durch wiederholtes Tränken mit Zuckerlösung und erneutes Glühen dichter und härter machen, welches Verfahren besonders bei der Darstellung von Kohlenplatten etc. zu elektrischen Batterien angewendet wird.

Frage 240. Wie wird die wichtigste animalische Kohle, d. i. die Knochenkohle, dargestellt?

Antwort. Die wichtigste animalische Kohle [1]), d. i. die Knochenkohle [2]), wird im allgemeinen durch Erhitzen von Knochen in bedeckten eisernen Tiegeln dargestellt.

Hierzu benützt man einen sog. Verkohlungsofen, siehe Figur 152. Derselbe besteht im wesentlichen aus einer flachen, zur Aufstellung von ungefähr 20 Tiegeln ausreichenden Herdsohle, welche von einem doppelten Gewölbe überspannt ist und durch das Feuer bei F geheizt wird. Auf dem Boden des Ofens sind mit

[1]) Siehe Erkl. 785.
[2]) „ „ 786.

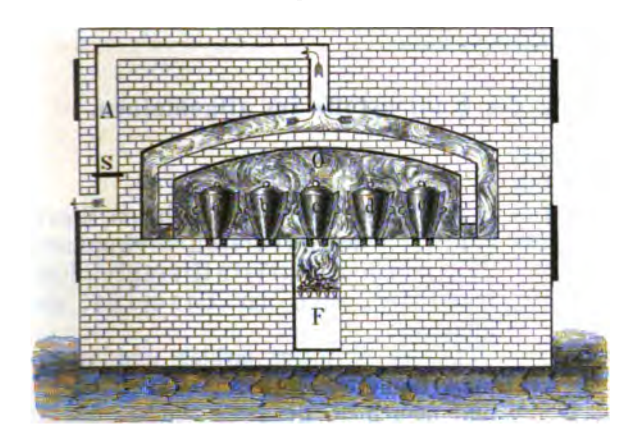
Erkl. 785. Als animalische Kohle (latein. = Carbo animalis; französ. = Charbon animal; englisch = Animal-charcoal; italienisch = Carbone animale; russisch = Givotnoi ugol) werden unter andern noch folgende Kohlen betrachtet:

1). Die Fleischkohle,
2). die Blutkohle,
3). die Schwammkohle.

Die Fleischkohle (latein. = Carbo carnis) wird durch Verkohlen von Fleisch in geschlossenen Gefässen dargestellt und wurde früher in der Medizin gebraucht, während die Blutkohle (latein. = Carbo sanguinis) hauptsächlich bei der Fabrikation des Berliner Blau gewonnen und als Entfärbungsmittel verwendet wurde. Die Schwammkohle (latein. = Carbo

spongiae), welche durch Verkohlung von groben und wenig wertvollen Schwämmen dargestellt wird, bildete hauptsächlich wegen ihres Jodgehalts in der Medizin ein geschätztes Mittel gegen Kropf etc.

Figur 152.



Erkl. 786. Die Knochenkohle (latein. = Carbo ossium; englisch = Bone black; holländ. = Beenderen Kool, Beenzwart) kommt je nach ihrer weiteren Verkleinerung unter verschiedenen Namen im Handel vor. Als feines schwarzes Pulver nennt man sie Beinschwarz, gebranntes Hirschhorn (Cornu cervi ustum), gebranntes Elfenbein (Ebur ustum), Spodium u. s. w., und als sog. gekörnte Kohle einfach Knochenkohle.

Erkl. 787. Ausser dem neben beschriebenen Verkohlungsofen hat man auch noch solche im Gebrauch, bei denen die Tiegel säulenförmig übereinander gesetzt werden, so dass der aufgesetzte Tiegel den unteren verschliesst.

Ebenso befindet sich eine Ofeneinrichtung, welche von *Lorenzen* erfunden ist, in Anwendung, bei der man die Zersetzungsgase der Knochen nicht verbrennt, sondern über glühenden Kalk leitet. Es verbrennen dann die entstandenen Kohlenwasserstoffe und die teerartigen Produkte, während die stickstoffhaltigen Bestandteile der entweichenden Gase durch den glühenden Kalk in kohlensaures Ammoniak übergeführt werden, welches sich zum Teil als feste Masse ansetzt und teils in Kokstürmen von herabrieselnder verdünnter Schwefelsäure absorbiert und dann als schwefelsaures Ammoniak gewonnen wird.

Erkl. 788. Die durch die Entfettung der Kohle gewonnene Fettmenge beträgt 5—6 % des Gewichts der Knochen. Das auf diese Weise gewonnene Fett ist ein wertvolles Nebenprodukt, welches hauptsächlich in der Seifenfabrikation Verwendung findet.

Ringen versehene Eisenschienen eingelegt, mittels welcher die Tiegel ein- und ausgeschoben werden können. Das Feuer umstreicht zunächst die Tiegel a, b, c, d, e etc., zieht dann um das Feuergewölb und gelangt durch den Kanal A, welcher mit dem Schieber S versehen ist, in einen zweiten Ofen u. s. w.[1])

Man füllt nun die circa 30 Liter haltenden Eisentiegel mit Knochen, welche zuerst zerkleinert und dann durch Auskochen oder in geschlossenen Gefässen mittels gespannter Dämpfe, Benzin, Schwefelkohlenstoff etc. entfettet worden sind[2]) und versieht die Tiegel mit Deckeln. Nachdem die Fugen der Tiegel mit Lehm verstrichen sind, schiebt man letztere mittels der Eisenschienen in den Ofenraum O und verschliesst diesen alsdann durch eine doppelte Trockenmauer. Wird nun der so besetzte Ofen erhitzt, so entwickeln sich aus den Knochen reichlich Gase, welche die Lehmdichtungen der Tiegel durchbrechen und sich entzünden, so dass durch ihre Verbrennung die Heizung unterstützt wird[3]). Die Verkohlung der Knochen ist als beendet zu betrachten, wenn aus den Tiegeln brennbare Gase nicht mehr entweichen. Dies ist in der Regel der Fall, wenn die Tiegel 6 bis 8 Stunden rotglühend erhalten worden sind. Die noch heissen Tiegel zieht man dann mittels der Eisenstangen heraus und schiebt sofort wieder neue gefüllte Tiegel in den Ofen hinein. Die gewonnenen Knochenkohlen werden, nachdem sie etwas abgekühlt sind, mit Wasser vollkommen gelöscht, alsdann in besonderen Verkleinerungsapparaten zu feinkörnigem Pulver zermalmt und durch Absieben vom Staub getrennt. Man erzielt auf diese Weise von den verwendeten Knochen durchschnittlich 50 bis 60 % Knochenkohle.

---

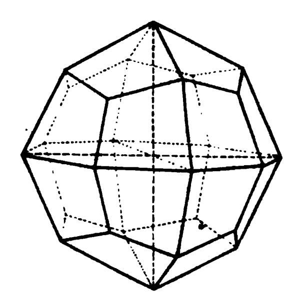
[1]) Siehe Erkl. 787.
[2]) „ „ 788.
[3]) „ „ 789.

Erkl. 789. Man verkohlt auch die Knochen in eisernen Retorten, verbrennt aber die Zersetzungsgase nicht, sondern leitet dieselben in Kondensatoren und gewinnt dann unter anderem den sogen. Knochenteer oder stinkendes Tieröl (latein. = Oleum animale foetidum, französ. = Huile de corne de cerf, englisch = Oil of hartshorn, d. i. Hirschhornöl).

3). Ueber die Eigenschaften des Kohlenstoffs im allgemeinen.

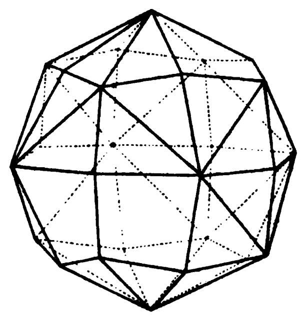
Frage 241. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des natürlich vorkommenden reinen und kristallisierten Kohlenstoffs, d. i. der Diamant?

Figur 153.



Ikositetraeder (Vierundzwanzigflächner).

Figur 154.



Hexakisoktaeder (Achtundvierzigflächner).

Erkl. 790. Die verschiedenen Färbungen des Diamanten scheinen von geringen Spuren beigemengter färbender Metalloxyde, z. B. Kupfer, Kobalt, Chrom, Mangan, Eisen etc. herzurühren.

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des natürlich vorkommenden reinen und kristallisierten Kohlenstoffs, d. i. der Diamant, sind folgende:

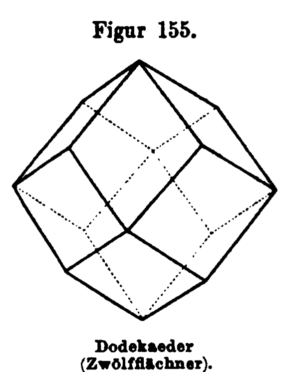
1). Er ist meist farblos und wasserhell, bisweilen gelb, rot, grün, blau [1]) und manchmal grau bis schwarz und hat ein spezifisches Gewicht von 3,50—3,55.

2). Als durchsichtige helle oder gefärbte Diamanten kristallisiert er meist in Vierundzwanzig- oder Achtundvierzigflächnern, zuweilen auch in Rhombendodekaedern (von 12 Rauten begrenzte Kristalle), siehe die Figuren 153, 154 u. 155. Seine Kristalle, die sich leicht spalten lassen, ein starkes Lichtbrechungsvermögen und hohen Glanz zeigen, haben in der Regel abgestumpfte, gekrümmte und durch anhängendes Gestein verdeckte Flächen, so dass der ungeschliffene Diamant eine rauhe, unscheinbare und wenig ansehnliche Masse darstellt, siehe Fig. 148. Als grauer oder schwarzer Diamant, sog. Carbonados (spanisch) oder Bohrdiamant, bildet er ziemlich umfangreiche, dunkle, undurchsichtige Stücke, welche selten eine bestimmte regelmässige Gestalt erkennen lassen.

3). Der Diamant ist der härteste aller bekannten Körper [2]) und bildet den 10. Grad der Härteskala [3]). Er wird daher von keinem andern Körper angegriffen bezw. geritzt und kann nur mit seinem eigenen Pulver geschliffen werden.

[1]) Siehe Erkl. 790.
[2]) „ „ 759.
[3]) „ „ 791.

Figur 155.



Dodekaeder
(Zwölfflächner).

Erkl. 791. Die Festigkeit oder Kohärenz (von dem latein. cohaerēo, cohaerēre = zusammenhängen) ist bei den festen Körpern verschieden gross. Manche Körper lassen sich wie Wachs kneten, man nennt sie weich; andere, wie Blei, lassen sich schon mit den Fingernägeln ritzen, sie sind dann wohl noch weich, aber doch schon härter als Wachs, und wieder andere, wie Kupfer, Silber und Glas, lassen sich nicht mehr mit den Fingernägeln ritzen, wohl aber noch mit Stahl; diese zählen dann schon zu den harten Körpern. Noch andere Körper, wie der Stahl, setzen aber einer Formveränderung einen ganz bedeutenden Widerstand entgegen; sie werden nur noch von wenigen Körpern geritzt und daher schon als „sehr hart“ bezeichnet.

Um nun die Härte der verschiedenen Körper miteinander vergleichen zu können, benützen die Mineralogen eine aus den folgenden 10 verschieden harten Mineralien zusammengestellte Härteskala (von dem latein. scāla = die Leiter): 1). Talk, 2). Gips, 3). Kalkspat, 4). Flussspat, 5). Apatit, 6). Orthoklas, 7). Quarz, 8). Topas, 9). Korund, 10). Diamant. Von dem Grundsatz ausgehend, dass jeder Körper, der den andern ritzt, härter ist als dieser, versucht man den zu prüfenden Körper der Reihe nach mit den vorstehend angeführten sogen. Prüfsteinen zu ritzen. Wird also z. B. ein Körper von Orthoklas, jedoch nicht mehr vom Apatit geritzt, so liegt seine Härte zwischen dem 5. und 6. Grad der zehnteiligen Härteskala.

Man darf aber hierbei nicht vergessen, dass durch die Härtebestimmung nicht auch die Festigkeit bezw. Widerstandsfähigkeit der Körper gegen die Zerkleinerung festgestellt wird. Ein Stück Blei oder Metallblech z. B. setzt der Zerkleinerung einen grösseren Widerstand entgegen als Glas und Diamant, denn diese können mit einem Hammer sehr leicht in feines Pulver zertrümmert werden, während Blei und andere weiche, aber zähe Metalle sich auf diese Weise nicht pulverisieren lassen.

Erkl. 792. Wird der Diamant an der Luft erhitzt, so beginnt er bei circa 1100° Celsius zu Kohlensäureanhydrid (CO_2) zu verbrennen.

4). Er ist ein schlechter Leiter für Elektricität und Wärme, wird aber beim Reiben elektrisch.

5). Unter vollständigem Abschluss von Sauerstoff lässt sich der Diamant bis zur Weissglut erhitzen, ohne eine Veränderung zu erleiden. An der Luft erhitzt, oxydiert er sich, aber langsam, und wenn man ihn vorher genügend erhitzt hat, verbrennt er in reinem Sauerstoff unter lebhaftem Glanz zu Kohlensäure. Zwischen die Pole einer starken galvanischen Batterie gebracht, bläht sich der Diamant infolge der grossen Hitzeeinwirkung auf und wird zerstört, indem er in eine koks- oder graphitartige bröckelige Masse übergeht.

6). Der Diamant widersteht im allgemeinen allen Lösungsmitteln und wird nur von starken Oxydationsmitteln, z. B. einem Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium oder Chromsäure ein wenig angegriffen.

---

[1]) Siehe Erkl. 792.

Frage 242. In welcher Weise lässt sich experimentell zeigen, dass der Diamant in Sauerstoff mit glänzendem Licht und zwar zu Kohlensäureanhydrid verbrennt?

Antwort. Dass der Diamant in Sauerstoffgas mit glänzendem Licht und zwar zu Kohlensäureanhydrid (CO_2) verbrennt, kann man unter anderem durch folgenden Versuch zeigen:

Figur 156.



Experiment 124. Auf einem Stückchen Thonpfeifenrohr, welches, wie in der Figur 156 dargestellt ist, auf dem aufwärts gebogenen Ende eines Drahts A steckt, befestige man in der Weise einen Diamantsplitter, dass man einen Tropfen steifen Gipsbrei auf die Thonrohrspitze bringt und dann, nachdem der Gipstropfen etwas erstarrt ist, mittels einer Pinzette in die Kuppe desselben den Diamantsplitter so weit eindrückt, dass wenigstens die Hälfte des Diamanten noch hervorsieht[1]). Hierauf stelle man einen circa $^1/_2$—1 Liter haltenden, mit Sauerstoff gefüllten und zunächst zugestopften weithalsigen Glaskolben B in geeignete Nähe einer, mit einem Gasgebläse verbundenen sog. Knallgasverbrennungsröhre, welche mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeist wird und eine feine Ausströmungsöffnung hat, damit eine recht spitze Flamme erhalten wird[2]). Man entzünde dann das Gasgemisch und reguliere nun die Gashähne der Verbrennungsröhre C so, dass die Flamme scharf und farblos brennt.

Wenn nun der Gips vollkommen getrock-

Erkl. 793. Es ist sehr empfehlenswert, die Operation mit dem Diamanten stets dicht über einem schwarzen Bogen Papier auszuführen, indem ein hoch herabfallender Diamantsplitter in der Regel weit fortspringt und wegen seiner Kleinheit schwer wiederzufinden ist. Damit man in der Ausführung des Versuchs nicht aufgehalten wird, erscheint es ebenfalls zweckmässig, gleich zwei Thonröhren mit Diamantsplittern zu versehen, im Fall der eine befestigte Diamant beim Erwärmen abspringt. Auch versäume man nicht, zu prüfen, ob der Draht A, siehe Figur 156, genügend gebogen ist, um sich samt der Thonpfeifenröhre in den Glaskolben B bequem aus- und einschieben zu lassen.

---

[1]) Siehe Erkl. 793.
[2]) „ die Erkl. 233 Abs. 3 u. Erkl. 383.

net ist, hält man, wie die Fig. 156 zeigt, den an dem Draht A befestigten Diamantsplitter derart dicht über den Glaskolben B, dass die Flammenspitze den Diamanten treffen und man ihn in dem Moment, wo er lebhaft glüht, rasch und sicher in den gleichzeitig entkorkten, mit Sauerstoff gefüllten Glaskolben B tauchen kann. Es entzündet sich dann der Diamant und fährt fort, mit glänzendem Licht[1]) zu Kohlensäureanhydrid zu verbrennen:

$$C_2 + 2\,O_2 = 2\,CO_2$$

Nachdem der Diamantsplitter verbrannt ist, giesse man etwas Baryt- oder Kalkwasser in den Glaskolben B, verschliesse letzteren mit der flachen Hand und schüttele denselben tüchtig durch; es entsteht, wie folgt, eine Trübung oder ein weisser Niederschlag von unlöslichem kohlensaurem Baryt bezw. Kalk, welche das Vorhandensein von Kohlensäureanhydrid anzeigen, das sich durch die Verbrennung des Diamanten gebildet hat:

$$\underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO_2} = \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Baryt-hydrat}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO_2} = \underset{\text{Kohlensaurer Baryt}}{BaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 794.

Erkl. 794. Zwei Diamantsplitter von $1\frac{1}{2}$—3 Millimeter Länge wiegen circa 0,05 Gramm und kosten $\frac{1}{2}$—1 Mark. Ein solcher brennt ungefähr $\frac{1}{2}$—1 Minute und leuchtet dann wie ein heller Stern.

Frage 243. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der zweiten kristallinischen Modifikation des Kohlenstoffs, d. i. der Graphit?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften der zweiten kristallinischen Modifikation des Kohlenstoffs, d. i. der Graphit, sind die folgenden:

1). Er bildet metallglänzende[1]), blauschwarze oder stahlgraue, vollkommen undurchsichtige, weiche und sich seifig anfühlende abfärbende Massen, welche aus kleinen, dem hexagonalen Kristallsystem angehörenden Blättchen bestehen. Seine Härte[2]) liegt zwischen 1 und 2.

2). Der Graphit hat je nach der Reinheit[3]) ein spezifisches Gewicht von 1,8 bis 2,4 (in ganz reinem Zustand beträgt dasselbe 2,09); er ist ein guter Leiter der Elektricität.

3). An der Luft verbrennt der Graphit äusserst schwierig, leichter schon in rei-

[1]) Siehe Erkl. 795.
[2]) „ „ 791.
[3]) „ „ 796.

Erkl. 795. Der Graphit wird wegen seines metallischen Glanzes zuweilen auch „metallischer Kohlenstoff“ genannt.

Erkl. 796. Eine vollkommene Reinigung des Graphits hat bis jetzt noch nicht erzielt werden können. Er hinterlässt stets beim Verbrennen eisenhaltige Asche, selbst wenn man ihn vorher in feinstem Pulver mit reinem kohlensaurem Kalium vermischt geschmolzen und dann die Masse abwechselnd mit Wasser und Salzsäure ausgezogen hat (siehe Erkl. 797).

nem Sauerstoff, aber immer noch schwerer als Diamant; er hinterlässt stets geringe Mengen eisenhaltiger Asche. Bei Abschluss der Luft erträgt er jede Temperatur, ohne eine Veränderung zu erleiden.

4). Mit einem Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium erhitzt, verbindet sich der Graphit allmählich mit Wasserstoff und Sauerstoff zu gelbgefärbten Verbindungen, den sogen. Graphitoxyden oder Graphitsäuren, und mit übermangansaurem Kalium behandelt oxydiert er sich zu Mellithsäure.

Erkl. 797. Einen sehr reinen Graphit erhält man nach *Brody*, wenn man grobgepulverten Graphit mit chlorsaurem Kalium und konzentrierter Schwefelsäure mischt und so lange erhitzt, bis keine chlorhaltigen Gase mehr entweichen, hierauf diese Masse mit Wasser auszieht und nach dem Trocknen glüht. Der Graphit bläht sich hierbei stark auf und bildet dann ein höchst feinzerteiltes Pulver, welches als Brodyscher Graphit bezeichnet wird.

Frage 244. Was kann man über den amorphen Kohlenstoff bezüglich seiner allgemeinen Eigenschaften erwähnen?

Antwort. Ueber den amorphen Kohlenstoff kann man bezüglich seiner allgemeinen Eigenschaften erwähnen, dass er ein grau bis schwarzer, undurchsichtiger und unschmelzbarer Körper ist, welcher, wie aller Kohlenstoff überhaupt, keinen Geruch und Geschmack besitzt und sich weder in einem der gewöhnlichen [1]) Lösungsmittel auflösen, noch durch die bis jetzt erreichbar höchste Temperatur verflüchtigen lässt [2]), und sich beim Erhitzen, wenn auch verschieden leicht, mit Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid verbindet.

[1]) Siehe Erkl. 772.
[2]) „ „ 798.

Erkl. 798. Von einer Beständigkeit des Kohlenstoffs gegen hohe Temperaturen kann selbstverständlich aber nur dann die Rede sein, wenn die Erhitzung unter vollkommenem Abschluss von Sauerstoff und andern Elementen, die mit Kohlenstoff Verbindungen eingehen, stattfindet. Auf eine absolute Feuerbeständigkeit darf aber wohl kein Körper Anspruch machen.

Frage 245. Durch welche besonderen Eigenschaften zeichnet sich der Russ im allgemeinen aus?

Antwort. Der Russ oder sog. Kienruss [1]), welcher aus äusserst feinzerteiltem Kohlenstoff besteht, zeichnet sich besonders dadurch aus, dass er ein leichtes tiefschwarzes Pulver darstellt, welches ohne Asche zu hinterlassen verbrennt und sowohl mit wässerigen wie auch mit fettigen Körpern vermischt als schwarzer Farbstoff grosse Deckkraft betitzt [2]).

[1]) Siehe Erkl. 799.
[2]) „ „ 800.

Erkl. 799. Die Bezeichnung Kienruss kommt davon her, dass man den Russ früher hauptsächlich durch Verbrennen von harzreichem Fichten- oder sogen. Kienholz dargestellt hat. In fremden Sprachen führt der Russ unter andern noch folgende Namen: latein. = Fuligo; französ. = Noir de fumée; englisch = Lamp black; spanisch = Tizne; etc.

Erkl. 800. Aus dem Russ lässt sich reiner amorpher Kohlenstoff darstellen, wenn man ihn zuerst einfach bei Luftabschluss und dann in einem Strom trockenen Chlorgases heftig glüht.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

347. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 331. — Seite 273—288.
Mit 7 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 331. — Seite 273—288. Mit 7 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord.**, **gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Frage 246. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der wichtigsten, künstlich dargestellten vegetabilischen Kohle, d. i. die Holzkohle?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften der wichtigsten, künstlich dargestellten vegetabilischen Kohle, d. i. die Holzkohle, sind folgende:

1). Die Holzkohle ist im allgemeinen glanzlos, grauschwarz [1]) und höchst porös, leitet die Wärme und Elektricität schlecht, und enthält je nach dem Grad der Temperatur, unter welcher sie dargestellt worden ist, ausser Aschenbestandteilen verschieden grosse Mengen unzersetzter Wasserstoffverbindungen [2]).

2). Sie hat in hohem Grad die Eigenschaft, besonders in frischgeglühtem Zustand, grosse Mengen Gase zu absorbieren und dieselben im luftverdünnten Raum oder beim Erwärmen wieder entweichen zu lassen. So absorbiert 1 kcm guter frischgeglühter Buchsbaumholzkohle bei einem Barometerstand von 724 mm zwischen 11 bis 13° Celsius =

1,5 kcm	Wasserstoff (H)
7,5 „	Stickstoff (N)
9,0 „	Sauerstoff (O)
9,5 „	Kohlenoxyd (CO)
35,5 „	Kohlensäureanhydridgas (CO_2)
40,0 „	Stickstoffmonoxydgas (N_2O)
55,0 „	Schwefelwasserstoffgas (H_2S)
65,0 „	Schwefligsäureanhydridgas (SO_2)
85,0 „	Chlorwasserstoffsäuregas (HCl)
90,0 „	Ammoniakgas (NH_3)

u. s. w.

Diese Absorption oder Verdichtung der Gase durch poröse vegetabilische Kohle erfolgt stets unter Wärmeentbindung, welche sich, besonders bei feinzerteilter Kohle, bis zur Selbstentzündung steigern kann [3]).

3). Die Holzkohle besitzt die Fähigkeit, Farbstoffe, Alkaloide und Metalloxyde aus Lösungen niederzuschlagen, Riech- und Fäulnisstoffe zu zerstören [4]) und die Fäulnis vegetabilischer und animalischer Körper auf längere Zeit zu verhindern.

Erkl. 801. Durch unvollständige Verkohlung des Holzes, das geschieht beim Erhitzen desselben auf nur 270—330°, erhält man die in der Schiesspulverfabrikation verwendete sog. Rotkohle, welche sehr leicht ist und eine bräunliche Farbe hat. Dieselbe verhält sich ähnlich wie Braunkohle und löst sich in Aetzkaliumlösung fast vollständig mit brauner Farbe, was bei der gewöhnlichen Holzkohle (Schwarzkohle), die bei einer Temperatur von 350° und darüber gewonnen wird, nicht der Fall ist.

Erkl. 802. Die Untersuchungen verschiedener Holz- oder sog. Schwarzkohlen, welche nach dem gewöhnlichen Verfahren im grossen dargestellt worden waren, haben nach *Dammer* folgende prozentische Zusammensetzung ergeben:

Holzart	spez. Gewicht	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
Weinrebe	0,2 bis 0,5	87,60	3,05	5,23	4,12
Faulbaum		90,93	3,03	4,48	1,56
Weide		89,87	2,94	5,53	1,66
Pappel		87,48	2,92	7,54	2,06
Linde		87,38	2,65	6,47	3,50
Erle		90,96	2,60	4,82	1,62
Eiche		88,20	2,80	7,40	1,60

Erkl. 803. Die Selbstentzündung von Holzkohlenlagern ist schon wiederholt beobachtet worden. Diese pyrophorischen Eigenschaften (siehe Erkl. 496) der Holzkohle zeigen sich oft, wenn man dieselbe als feines Pulver im luftverdünnten Raum glüht und nach dem Erkalten ausschüttet. Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt dann unter solcher Wärmeentwickelung, dass sich das Kohlenpulver entzündet. Ebenso findet eine bis zur explosiven Selbstentzündung steigende Wärmeentbindung statt, wenn man ein Stück ausgeglühte Holzkohle mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann in Sauerstoffgas bringt. Es bilden sich hierbei, wie folgt, Schwefligsäureanhydridgas und Wasser:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$$

Schwefelwasserstoff — Sauerstoff — Schwefligsäureanhydrid — Wasser

(Siehe die Erkl. 495 und 685.)

Erkl. 804. Es lässt sich das Wasser zwar mittels Holzkohle von fauligen und andern

---

1) Siehe Erkl. 801.
2) „ „ 802.
3) „ „ 803 und Experiment 89.
4) „ „ 804 „ „ 125.

Stoffen soweit reinigen, dass es klar und geruchlos erscheint und einen üblen Geschmack nicht mehr besitzt, allein von niederen Organismen (Bakterien) wird das Wasser dabei nicht befreit, indem die Holzkohle den gehegten Erwartungen nicht entspricht. Man soll sich daher dem Glauben nicht hingeben, dass eine Filtration des Wassers durch Kohlenfilter in dem Masse wie Siedehitze vor Ansteckungsstoffen, welche im Wasser enthalten sein können, vollkommen schütze.

Erkl. 805. Von der grossen Widerstandsfähigkeit der Holzkohle gegen die Einwirkung der Atmosphärilien (Stoffe der Atmosphäre) geben viele Funde aus dem Altertum ein beredtes Zeugnis. So fand man in dem von Drusus um 11 v. Chr. angelegten römischen Kastell Saalburg bei Homburg gelegentlich der Ausgrabungen, die auf Anregung und unter der speziellen, sorgfältigen Leitung des unermüdlichen und hochverdienten Altertumsforschers Baumeister *L. Jacobi* ausgeführt worden sind, in den dortigen, verschütteten, römischen Brunnen in einer Tiefe von 9—20 m unter einer grossen Anzahl anderer Gegenstände eine Menge vollkommen unversehrter, vegetabilischer Kohle, die wenigstens 18 Jahrhunderte in der feuchten Erde gelegen hatte. Darunter befinden sich Stücke von verkohlten Balken etc. bis zu 15 cm Grösse, welche sich so gut erhalten haben, dass man die verschiedenen Holzarten, wie Linden-, Eichen-, Birken-, Weiden- und Buchenholz noch ganz deutlich erkennen kann. Ausserdem wurden daselbst verkohltes Dachbedeckungsmaterial, wie Stroh, Gräser, Farrenkräuter und mit kohlenhaltiger Tinte beschriebene Schrifttäfelchen vorgefunden. — Einen ähnlichen Beweis liefern die in Herculanum gefundenen, ca. 2000 Jahre alten Schriftstücke, welche ebenfalls mit einer Tinte geschrieben sind, die durch Verreiben fein zerteilter Kohle mit schleimiger Flüssigkeit hergestellt worden ist.

4). Beim Erhitzen an der atmosphärischen Luft entzündet sich die Holzkohle und verbrennt unter starker Wärmeentwickelung zu Kohlensäureanhydrid. In reinem Sauerstoff geht diese Verbrennung unter besonders intensiver Wärme- und Lichtentwickelung vor sich, und bei ungenügendem Luft- bezw. Sauerstoffzutritt unter Bildung von Kohlenoxydgas (CO).

5). Die Holzkohle ist ein kräftiges Reduktionsmittel, scheidet daher in der Glühhitze die Metalle aus ihren Oxyden, indem sie sich mit dem Sauerstoff derselben zu Kohlensäureanhydrid ($C_2 + 2O_2 = 2CO_2$) verbindet [1]).

6). Durch Erhitzen bei Luftabschluss auf 1200—1500° wird die Holzkohle dichter und härter, leitet dann die Elektricität und Wärme gut, lässt sich aber, infolge ihrer besseren Wärmeleitung, schwieriger entzünden und verbrennen.

7). Von gewissen Metallen, wie besonders von Eisen, wird die Holzkohle bei starker Glühhitze in grösserer Menge aufgelöst und beim Erkalten des Metalls zum Teil, und zwar jetzt in verdichtetem Zustand, als Graphit wieder ausgeschieden.

8). Sie widersteht der Feuchtigkeit, den Witterungseinflüssen [2]) und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, hat weder Geruch noch Geschmack, wird aber oxydiert beim längeren Erwärmen mit einem Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium oder mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (K_2MnO_4) und geht dann zum grössten Teil in Mellithsäure über.

[1]) Siehe Experiment 127.
[2]) „ Erkl. 805.

Frage 247. Welche besonderen Eigenschaften zeigt die wichtigste animalische Kohle, d. i. die Knochenkohle, im allgemeinen?

Erkl. 806. Die Zusammensetzung der frischen Knochenkohle schwankt, je nach dem zu ihrer Darstellung benutzten Rohmaterial, innerhalb folgender Grenzen:

Kohlenstoff	7,5—10,5 %
Phosphorsaurer Kalk .	75,0—80,0 „
Kohlensaurer Kalk . .	6,0— 8,0 „

Antwort. Die wichtigste animalische Kohle, d. i. die Knochenkohle, zeigt im allgemeinen folgende besondere Eigenschaften:

1). Die Knochenkohle, welche hauptsächlich aus Kohlenstoff, phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk besteht [1]), ist stets stickstoffhaltig und hat in ge-

[1]) Siehe Erkl. 806.

Phosphorsaure Magnesia	0,8 —1,4	%
Chloralkalien	0,2 —0,5	„
Eisenoxydul	0,2 —0,3	„
Schwefelsaurer Kalk .	0,15—0,25	„
Silikate	0,5 —0,8	„
Schwefel und Stickstoffverbindungen . . .	0,5 —1,4	„

Erkl. 807. Der Vorzug der Knochenkohle vor der Holzkohle, in der Anwendung zum Entfärben und Entsalzen von Flüssigkeiten, wurde bereits 1810 von *Figuier* erkannt. Er beruht darauf, dass die Knochenkohle eine viel grössere Oberfläche darbietet, indem sie eine Anordnung von unzähligen, höchst feinen, vielfach verzweigten Kanälen bildet, die aus Knochenerde bestehen und mit Kohlenstoff ausgekleidet sind. 1 kcm Knochenkohle bietet eine äussere Oberfläche von 6 qcm; die Berührungsfläche aber, welche durch die unzähligen, feinen Kanälchen bei 1 kcm Knochenkohle geboten wird, beträgt 10 qm (siehe Erkl. 808).

Erkl. 808. 100 Kilo frische Knochenkohle z. B. entziehen dem aus den Rüben gewonnenen Zuckersaft: 1,9 Kilo Kalk, 0,89 Kilo Salze und 21,9 Kilo färbende Stoffe. Die absorbierten Körper lassen sich der Knochenkohle durch geeignete Lösungsmittel wieder entziehen, ebenso wie die Farbstoffe, welche von der Knochenkohle nicht zerstört werden.

pulvertem Zustand eine mattschwarze Farbe. Sie ist sehr porös und enthält den Kohlenstoff äusserst fein zerteilt.

2). Wie die Holzkohle, so besitzt auch die Knochenkohle, jedoch in geringerem Grad als diese die Eigenschaft, Gase zu absorbieren. Aus der atmosphärischen Luft nimmt sie 7—10 % Kohlensäuregas und Wasser auf. In frischgeglühtem Zustand findet die Absorption des Wasserdampfes oft mit solcher Heftigkeit statt, dass sich die Wärmeentbindung bis zur Selbstentzündung steigert.

3). Die Knochenkohle besitzt in noch viel höherem Grad als die Holzkohle die Fähigkeit, Gerüche zu zerstören und Farbstoffe, sowie andere organische und unorganische Körper, z. B. Alkaloide (Bitterstoffe), Kalk- und Kaliumverbindungen aus Lösungen in sich aufzunehmen und abzuscheiden [1]).

[1]) Siehe Erkl. 807 und Experiment 126.

Frage 248. Durch welchen Versuch kann man sich von der entfärbenden Eigenschaft der Holz- und Knochenkohle überzeugen?

Erkl. 809. Soll das nebenstehende Experiment 125 in kurzer Zeit ausgeführt werden, so darf man nur eine mässig gefärbte Flüssigkeit anwenden, indem zur Entziehung grosser Mengen Farbstoff eine längere Berührung der Holz- bezw. der Knochenkohle mit der Flüssigkeit erforderlich ist.

Erkl. 810. Zur Bestimmung der entfärbenden Kraft verschiedener Sorten poröser Kohle hat *Payen* vorgeschlagen, dieselben unter gleichen Umständen, d. h. bei gleicher Feinheit, Menge und Zeitdauer, mit gleichen Quantitäten einer durch gebrannten Zucker oder Indigo gefärbten Flüssigkeit in Berührung zu lassen und dann zu filtrieren. Die Intensität der eingetretenen Entfärbung gibt dann gleichzeitig die entfärbende Kraft der einzelnen Kohlensorten an. — Bezeichnet man dann die am meisten entfärbte Flüssigkeit, bezw. die dazu verwendete Kohle mit 1, so ergibt das Verhältnis der Flüssigkeitsschichten, welche notwendig sind, um die zu prüfende Flüssigkeit mit der Probe in der Farbe übereinstimmend erscheinen zu lassen, auch das Wertverhältnis in bezug auf die entfärbende Kraft

Antwort. Von der entfärbenden Eigenschaft der Holz- und Knochenkohle kann man sich unter anderem durch folgenden Versuch überzeugen:

Experiment 125. Man färbe 100 kcm Wasser mit Rotwein, Rotrübenbrühe oder Kochenilletinktur rot, oder mit Indigolösung oder Lackmustinktur blau und giesse von einer solchen Lösung 50 kcm in eine Porzellanschale. Hierauf versetze man die gefärbte Flüssigkeit mit 10 g frisch geglühter, zerstossener Holzkohle und erwärme das Gemisch einige Minuten zum Kochen. Giesst man dann die heisse Flüssigkeit auf ein Filter [1]), so erhält man ein bedeutend weniger gefärbtes Filtrat. [2]).

Mischt man nun die andere Hälfte der gefärbten Flüssigkeit mit einer der angewendeten Holzkohle gleich grossen Menge guter Knochenkohle und verfährt damit auf dieselbe Weise, so wird man nach dem Filtrieren eine Flüssigkeit erhalten, die ent-

[1]) Siehe Erkl. 467.
[2]) „ „ 809.

der Kohlen zu einander. Bedürfen z. B. 100 kcm der einen mit Kohle behandelten Flüssigkeit noch einen Zusatz von 50 kcm reinem farblosem Wasser, um bei einem gleich grossen Gefäss, d. i. bei gleich dicker Schicht, in der Farbe mit der andern Flüssigkeit übereinzustimmen, so hat die dazu verwendete Kohle nur eine entfärbende Kraft von $\frac{100}{150} = 0{,}66$. Ebenso kann man die unter gleichen Verhältnissen mit den verschiedenen Kohlensorten entfärbten Flüssigkeiten in bezug auf ihren Farbstoffverlust mit den noch unentfärbten vergleichen. Ist dann z. B. von den in gleich weiten Röhren oder Gefässen betrachteten Flüssigkeiten eine dreimal so lange oder dicke Schicht entfärbter Flüssigkeit als unentfärbte erforderlich, so ist die erstere nur $^1/_3$ so stark gefärbt als die letztere, also hat die mit der Kohle entfärbte Flüssigkeit $^2/_3$ ihres Gesamtfarbstoffs verloren. Sei nun bei einer zweiten Kohlensorte die einen gleich tiefen Farbenton zeigende Schicht vierfach dicker, so wäre sie auch nur $^1/_4$ so stark gefärbt als die Probeflüssigkeit; sie hätte also $^3/_4$ ihres Farbstoffs abgegeben. Die beiden Kohlensorten verhielten sich demnach in bezug auf ihre entfärbende Kraft zu einander wie $^2/_3 : {}^3/_4$ d. i. $= 8 : 9$.

weder vollständig entfärbt oder wenigstens bedeutend weniger gefärbt erscheint, als das zuerst gewonnene Filtrat[1]).

[1]) Siehe Erkl. 810.

Frage 249. Wie kann man durch einen Versuch veranschaulichen, dass Knochenkohle Salze aus Lösungen absorbiert?

Figur 157.



Erkl. 811. Das Schwefelwasserstoffwasser kann man sich in der Weise darstellen, dass man einige Stücke Schwefeleisen (FeS) in einen, mit Trichter- und Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben bringt, siehe Fig. 157, und zu derselben durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure giesst. Es entwickelt sich

Antwort. Dass Knochenkohle Salze aus Lösungen absorbiert, kann man durch folgenden Versuch veranschaulichen:

Experiment 126. Man versetze etwa 200 kcm destilliertes Wasser mit soviel salpetersaurem Blei [$Pb(NO_3)_2$], dass in einer kleinen Probe eines Reagenscylinders durch hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser[1]) ein kräftiger Niederschlag erzeugt wird. Dann füge man zu dieser bleihaltigen Flüssigkeit ca. 20 g guter gewaschener Knochenkohle und erhitze das Gemisch in einer Porzellanschale einige Minuten zum Kochen. Die Knochenkohle absorbiert dann das in der Flüssigkeit vorhandene Bleisalz und im Filtrat entsteht beim Versetzen mit Schwefelwasserstoffwasser kein oder nur noch ein unbedeutender Niederschlag von Schwefelblei (PbS).

[1]) Siehe Erkl. 811.

dann, wie folgt, Schwefelwasserstoffgas (H_2S), mit welchem man durch Einleiten Wasser sättigt:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

Schwefeleisen Schwefelsäure Schwefelsaures Eisenoxydul Schwefelwasserstoff

Schüttet man nun zu der Lösung von salpetersaurem Blei Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man das Schwefelwasserstoffgas direkt in dieselbe, so entsteht schwarzes Schwefelblei, welches sich infolge seiner Unlöslichkeit ausscheidet:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$

Salpetersaures Blei Schwefelwasserstoff Schwefelblei Salpetersäure

Bleibt also bei nebenstehendem Experiment 126 in der mit Knochenkohle behandelten schwachen Bleilösung nach dem Hinzufügen von Schwefelwasserstoff ein dunkler Niederschlag aus, so zeigt dies an, dass das Bleisalz von der Knochenkohle vollständig absorbiert worden ist.

Frage 250. Auf welche Weise kann man die reduzierende Wirkung der Holzkohle auf Metalloxyd demonstrieren?

Antwort. Die reduzierende Wirkung der Holzkohle auf Metalloxyd kann man wie folgt demonstrieren:

Figur 158.



Experiment 127. Man erhitze in einem Porzellantiegel, wie in Fig. 158 gezeigt ist, über einer starken Gasflamme zu lebhaftem Glühen ein inniges Gemenge von 18 Gewichtsteilen Bleioxyd (PbO) und 1 Gewichtsteil Holzkohle, welches man durch Zerreiben in einem Mörser dargestellt hat. Infolge der Hitze wirkt dann der Kohlenstoff auf das Bleioxyd reduzierend, wie aus der untenstehenden Gleichung ersichtlich ist; aus dem Tiegel fliesst dann beim Neigen reines Blei, welches beim Auftropfen auf eine kalte Unterlage zu dünnem Blech erstarrt:

$$2PbO + C_2 = Pb_2 + 2CO$$

Bleioxyd Kohlenstoff Blei Kohlenoxyd

Frage 251. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich der natürliche amorphe Kohlenstoff, d. i. die fossile Kohle, im allgemeinen?

Antwort. Der natürliche amorphe Kohlenstoff, d. i. die fossile Kohle, von welcher man die vier Hauptarten: 1. Torf, 2. Braunkohle, 3. Steinkohle und 4. Anthracit unterscheidet, charakterisiert sich, dem Alter und Koh-

Erkl. 812. Ueber die **Zunahme des Kohlenstoffgehalts der verschiedenen fossilen Kohlen mit dem Alter derselben** gibt folgende Zusammenstellung eine Uebersicht. Dabei ist der bis zu 1,5 steigende Stickstoffgehalt und der sehr verschieden grosse Gehalt an Aschenbestandteilen in Abzug gebracht. Zum Zweck des Vergleichs ist von der Holzsubstanz der Durchschnittsgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit angeführt.

Es enthält:	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Holzsubstanz (Cellulose)	52,6 %	5,3 %	42,1 %
Torf ungefähr	60,0 „	5,9 „	34,1 „
Braunkohle, faserige (Lignit)	67,0 „	5,2 „	27,8 „
Braunkohle, erdige	74,2 „	5,9 „	19,9 „
Cannelkohle (fette englische Kohle)	85,8 „	5,9 „	8,3 „
Aeltere Steinkohle	90,5 „	5,1 „	4,4 „
Anthracitkohle	94,0 „	3,4 „	2,6 „

Erkl. 813. Der Name „Lignit“ kommt von dem latein. „lignum“ = das Holz. Es findet sich nämlich die Braunkohle sehr häufig in solcher Beschaffenheit, dass die Gestalt des Holzes, ja sogar oft der vollständig erhaltenen Bäume, aus denen sich die Kohle gebildet hat, noch deutlich zu erkennen ist.

Erkl. 814. Mit dem Namen **Whitby-Jet, Jett, Japat, Gagat, Gagatkohle** oder **schwarzer Bernstein** bezeichnet man eine in Sachsen (Zwickau-Planitz), Württemberg, Baden, Böhmen, England, Frankreich (Départ. de l'Aude), Spanien und der Schweiz (Jura) und an andern Orten vorkommende alte Braunkohle (Pechkohle) von muscheligem Bruch, die sich zu Schmucksachen durch Drechseln, Schneiden und Feilen verarbeiten und sehr schön polieren lässt.

Die Bezeichnung Whitby-Jet gilt speziell für ein, nahe bei Whitby (nördlich von Harburn Wyke) gefundenes Jet. Das Wort „**Jet**“ kommt von „**Jayet** oder **Gagites**“ her, Benennungen, welche von „**Gaga**“, dem Namen eines Flusses in Kleinasien stammen.

Erkl. 815. Zur Unterscheidung der einander sehr ähnlichen alten Braunkohle und der jüngeren Steinkohle benutzt man in zweifelhaften Fällen ihre folgenden Eigenschaften: Fein gepulverte Braunkohle färbt Aetzkalilauge braun, Steinkohle aber nicht. Ferner liefert erstere ein essigsäurehaltiges Destillat, während die

lenstoffgehalt entsprechend [1]), im allgemeinen durch folgende **Eigenschaften:**

1). **Torf.** Derselbe stellt eine, in der Regel mit Sand, Thon, Lehm oder Eisenocker mehr oder weniger untermischte, braune bis schwarzbraune Masse von verschiedenem Kohlenstoffgehalt dar, welche unter Hinterlassung grosser Aschenmengen und unter Verbreitung eines an verbrannten Zucker erinnernden Geruchs verbrennt. Er hat die Eigenschaft, in trockenem Zustand grosse Mengen von Feuchtigkeit und Fäulnisgasen zu absorbieren und von ätzenden Alkalien zum Teil zu einer braunen Flüssigkeit gelöst zu werden. Man unterscheidet hauptsächlich einen jüngeren braunen, filz- oder rasenartigen und von feinen Pflanzenfasern durchzogenen Torf, d. i. der Stechtorf, welcher eine besonders grosse Absorptionsfähigkeit besitzt, und zweitens einen schwereren, mehr erdartigen und dichteren schwarzen, älteren Torf, den sog. Pechtorf.

2). **Braunkohle.** Sie bildet entweder hellgelbe bis schwarzbraune, matte, faserige oder blätterige Stücke, welche die noch erhaltenen Formen von Holz, Stengeln, Blättern u. s. w. ganz deutlich erkennen lassen, wie z. B. beim Lignit [2]); oder sie bildet derbe, spröde und sich etwas seifig anfühlende Massen von muscheligem, glänzendem Bruch, wie z. B. Japat (Jet) oder schwarzer Bernstein [3]). In dünnen Stücken entzündet, brennt die Braunkohle längere Zeit fort. Kalilauge entzieht der Braunkohle Humussäure und färbt sich unter Bildung von humussaurem Kalium braun. Die Destillationsprodukte dieser Kohle sind essigsäurehaltig [4]), was z. B. bei denen der Steinkohle nicht der Fall ist. Ihr Alter und Kohlenstoffgehalt liegt zwischen denen des Torfs und der Steinkohle, ihre Härte zwischen 1 und 3 und ihr spezifisches Gewicht zwischen 0,8—1,5.

3). **Steinkohle.** Dieselbe ist ein noch älteres Endprodukt langsamer Zersetzung

---

1) Siehe Erkl. 812.
2) „ „ 813.
3) „ „ 814.
4) „ „ 815.

Destillationsprodukte der Steinkohle ammoniakalisch sind.

Erkl. 816. Ueber die Trinitroresorcin-, Oxypikrin- oder Styphninsäure $[C_6H(NO_2)_3(OH)_2]$ siehe in dieser Encyklopädie das Lehrbuch der „Organischen Chemie".

Erkl. 817. Der Wärmeeffekt der einzelnen Steinkohlenarten steht im Zusammenhang mit dem Wasserstoffgehalt derselben. Es steigt nämlich der Wärmeeffekt in dem Masse, als die Steinkohlen mehr Wasserstoff enthalten, wie der in ihnen vorhandene Sauerstoff zur Wasserbildung bedarf:

$$\underset{\text{2 Gewt. Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{16 Gewt. Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{18 Gewt. Wasser}}{H_2O}$$

Diesen Ueberschuss an Wasserstoff nennt man in der Technik, zum Unterschied von dem gebundenen Wasserstoff, „disponibel" (kommt aus dem lateinischen und heisst verfügbar).

Der Wasserstoffgehalt nachstehender Kohlensorten ist folgender:

	Disponibel:	Gebunden:
1). Gewöhnliche Backkohle	über 4	weniger als 2
2). Sinterkohle	weniger als 4	weniger als 2
3). Sandkohle	weniger als 4	mehr als 2

Diesem Verhältnis entsprechend ist denn auch der Wärmeeffekt bei der Backkohle am grössten und bei der Sandkohle am geringsten. Man nimmt an, dass gute Steinkohle der Holzkohle in der Heizkraft nicht nachsteht und trockenes Holz in dieser Beziehung um das Doppelte übertrifft.

Ueber das Heizvermögen der Steinkohle gegenüber demjenigen des Holzes gibt folgende Zusammenstellung Aufschluss:

Volumen:			Gewicht:		
Bei Schmelzprozessen in Schmelzöfen:					
Steinkohle	=	Holz	Steinkohle	=	Holz
1	=	5	8	=	15
In Flammöfen:					
10	=	70	10	=	25
Bei Siedeprozessen:					
10	=	40	10	=	16

Erkl. 818a. Das Wort „bituminös" kommt von dem latein. „bĭtūmĭnōsŭs" = was Erdharze enthält oder erdharzig riecht (von „bĭtūmen" = das Erdharz, Erdpech, der Asphalt).

oder Verwesung pflanzlicher Ueberreste und lässt daher nur selten Abdrücke der Ursprungspflanzen erkennen. Die Steinkohle ist dicht schieferig (blätterig) oder faserig, schwärzlichbraun bis schwarz, zeigt Glas-, Fett- oder Seidenglanz, hat ein spezifisches Gewicht von 1,2—2,2 und eine Härte zwischen 2 und 2,5. Sie entzündet sich schwerer als Braunkohle und brennt mit russender Flamme. Der Kohlenstoffgehalt der Steinkohle ist höher als derjenige der Braunkohle und ihre Destillationsprodukte enthalten, zum Unterschied von der Braunkohle, Ammoniak [1]). Ausser freiem Wasserstoff und Kohlenwasserstoff enthält sie seltener auch noch Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende, jedoch häufiger Schwefeleisen (FeS_2) in Form von Schwefelkies, welcher sich an der Atmosphäre oxydiert und dann nicht nur allein das Zerbröckeln veranlasst, sondern häufig auch die Ursache von Selbstentzündungen ist.

Aus der Steinkohle entsteht, wenn dieselbe mit Salpetersäure behandelt wird, eine Lösung, welche Trinitroresorcin- oder Styphninsäure enthält [2]).

Die Steinkohle wird von Alkalien nicht angegriffen, wohl aber, wenn sie vorher mit Salpetersäure behandelt war. Der dann entstehende Auszug ist stark braun gefärbt, während der Rückstand ein abfärbendes schwarzes Pulver darstellt.

In technischer Hinsicht unterscheidet man Backkohle, Sinterkohle und Sandkohle, von denen die Backkohle tiefschwarz und leicht entzündlich ist und in der Glut zu einer sich aufblähenden Masse schmilzt, während die Sinterkohle eine mehr eisengraue Farbe hat, schwer entzündlich ist und bei intensiver Glut zusammensintert. Die Sandkohlen backen beim Verbrennen nicht zusammen und geben einen kleinstückigen Koks [3]).

4). Anthracit. Er ist als die älteste natürliche, amorphe Kohle zu betrachten, bei welcher auch jede Spur vegetabilischen Ursprungs verschwunden ist. Der Anthracit ist sammet- bis eisenschwarz, hart,

[1]) Siehe Erkl. 615.
[2]) „ „ 816.
[3]) „ „ 817.

Erkl. 818b. Die Anthracitkohle, deren Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt sehr gering ist, lässt sich nur schwer entzünden. Sie erfordert beim Verbrennen guten Luftzug und kräftiges Gebläse, gibt dann aber intensive Hitze.

spröde und glänzend, hat einen muscheligen Bruch und ist frei von bituminösen[1]) Substanzen. Er brennt schwer und fast ohne Flamme und Geruch. Seine Härte liegt zwischen 2—3 und sein spezifisches Gewicht zwischen 1,4—1,7. An Kohlenstoffgehalt, der bis zu 98 % steigt, übertrifft er alle übrige fossile Kohle[2]).

[1]) Siehe Erkl. 818a.
[2]) „ „ 818b.

4). Ueber die Verwertung des Kohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 252. Welche Verwertung findet der reine kristallisierte Kohlenstoff, d. i. der Diamant?

Erkl. 819. Bei den Diamanten bezeichnet man die Klarheit und Farblosigkeit als „Wasser“ und den Glanz und das Farbenspiel als „Feuer“.

Erkl. 820. Der Wert der geschliffenen Diamanten hängt von ihrer Grösse, Klarheit und ihrem Farbenglanz ab. Für Diamanten im Gewicht von 1 Karat beträgt der, grossen Schwankungen unterworfene Preis 180—200 ℳ. Dieser Preis steigt aber mit der Grösse ganz bedeutend, nämlich quadratisch mit dem Gewicht, so dass z. B. ein geschliffener Diamant von 2 Karat viermal so teuer ist, als solcher von 1 Karat. Von 20 Karat ab wächst der Preis aber in noch höherem Grad, und bei den grössten Diamanten ist derselbe kaum noch zu schätzen, indem er sich dann ganz nach einem Kaufliebhaber richtet. Zu den berühmtesten Diamanten gehören die folgenden:

1). Der Orlow, siehe Figur 159, der sich im russischen Scepter befindet. Er wiegt 194—195 Karat und hat eine bräunlichgelbe Farbe.

Figur 159.



2). Der Regent in der Krone von Frankreich. Derselbe wiegt geschliffen, siehe Fig. 160, 137 Karat, ungeschliffen (siehe Fig. 148) wog er 410 Karat.

Antwort. Die hauptsächlichste Verwertung findet der reine kristallisierte Kohlenstoff, d. i. der Diamant, als härtester und kostbarster Edelstein, indem man ihm wegen seines ausserordentlichen Lichtbrechungsvermögens und Farbenspiels, seines sog. Feuers[1]), durch Schleifen und Polieren geeignete Form und erhöhten Glanz gibt[2]).

Man bringt ihn zu diesem Zweck zuerst durch Abspalten in eine zum Schleifen passende Gestalt und befestigt ihn dann durch Eindrücken in die Oberfläche einer geschmolzenen, aus Zinn und Blei bestehenden Legierung und zwar in dem Moment, wo die Metallmasse noch wachsweich ist. Da nun der Diamant seiner ausserordentlichen Härte wegen von keinem andern Körper nennenswert angegriffen wird, so kann er nur mit seinem eigenen Pulver geschliffen werden. Es werden hierzu weniger wertvolle und besonders die abgespaltenen kleinen Stücke in cylinderförmig gebohrte Stahlmörser gebracht und mittels kräftiger Hammerschläge auf den ziemlich schliessenden Stahldorn erst trocken, und später unter Zusatz von Oel gepulvert. Der so erhaltene ölige Diamantbrei (Diamantbord) wird auf dünne, runde und nicht allzuharte Stahlscheiben, die in der Minute 2000 Umdrehungen machen, gestrichen und der Diamant dagegen gepresst. Es drücken sich dann die feinen Diamant-

[1]) Siehe Erkl. 819.
[2]) „ „ 820.

Figur 160.



3). Der Grossherzog von Toscana, siehe Figur 161, befindet sich in den österreichischen Kronjuwelen. Sein Gewicht beträgt 139 Karat.

Figur 161.





4). Der Stern des Südens. Er wurde in Brasilien gefunden mit einem Gewicht von 255 Karat. In geschliffenem Zustand, siehe Fig. 162, wiegt er 127 Karat.

Figur 162.





5). Der Kohinur, siehe Fig. 163 (von dem arabischen Koh-ei-nur, Lichtberg), ein in Indien gefundener Diamant. Er befindet sich im englischen Kronschatz und wiegt 104 Karat.

Figur 163.



Diese Diamanten schätzt man einzeln auf 1½ bis über 2 Millionen Mark.

Erkl. 821. Das Schneiden und Bohren von harten Gesteinen in grösserem Mass-

körnchen in die Stahlmasse fest und wirken ebenso schleifend, wie befestigte Diamantsplitter. Das Polieren wird ähnlich, jedoch mit äusserst feinem Diamantbord ausgeführt.

Ausserdem findet auch der Diamant noch eine umfangreiche Verwertung in der Technik zum Bohren, Schneiden und Schleifen von hartem Gestein, Edelsteinen und Glas.

So dienen zur Herstellung von grossen Bohrlöchern in festem Gestein, wie z. B. von Sprenglöchern, die ringförmigen und aus Messing bestehenden Bohransätze, welche mit 6 oder mehr scharfen grösseren Diamanten besetzt werden, während man zum Bohren kleiner Löcher einzelne Diamanten in die metallene Rohrspitze einstemmt.

Zum Schneiden werden entweder aus weichem Eisen, Messing oder Kupfer hergestellte, wagerecht sich bewegende Bänder oder aufrecht laufende Scheiben benutzt, welche bei der Bearbeitung grösserer Blöcke mit einzelnen Diamanten besetzt und zum Schneiden kleinerer Stücke einfach mit Diamantbord bestrichen werden[1]).

[1]) Siehe die Erkl. 821—823.

stab, bezw. die Herstellung von sogenannten Diamantsägen und Diamantbohrern wurde erst vor wenigen Jahren und zwar zuerst in Amerika eingeführt, während sich aus alter Zeit die den Römern schon bekannte Methode erhalten hat, mittels Metallscheiben oder Metallbolzen, welche mit Diamantbord bestrichen sind, zu schneiden, zu schleifen und zu bohren. So werden auf diese Weise in den durch ihre eigenartige Achat- und Bijouindustrie weltbekannten Städten Oberstein und Idar im Nahethal noch heute die herrlichsten Kameen, Köpfe, Wappen etc. mittels Rädchen von der Grösse einer Nadelspitze bis zu der eines Thalerstückes und darüber geschnitten (siehe Erkl. 823).

Erkl. 822. Das Schneiden des Glases mittels Diamantsplitter wurde 1746 von *Louis de Berquem* erfunden. Es eignen sich hierzu aber nur Diamanten mit gekrümmten Flächen, da dieselben in der geritzten Stelle gleichzeitig als Keil wirken und dadurch ein tieferes Weiterspringen des Glases verursachen sollen.

Erkl. 823. Da sich in den ägyptischen Pyramiden grössere harte Steine gefunden haben, an welchen deutliche Sägespuren zu erkennen sind, so darf man wohl annehmen, dass die Aegypter die Kunst des Steinsägens unter Anwendung von Diamanten bereits gekannt haben. Dieselbe ist also in Amerika zum zweitenmal erfunden worden.

Frage 253. Welche Verwertung findet der Graphit vorzugsweise?

Antwort. Der Graphit, dessen Verwertung eine mannigfaltige ist, wird vorzugsweise seiner abfärbenden Eigenschaft halber zur Anfertigung von Bleistiften, und wegen seiner grossen Feuerbeständigkeit zum Herstellen von Schmelztiegeln verwendet[1]).

Zu Bleistiften wird er verarbeitet, indem man entweder harte Stücke direkt zersägt oder durch Mahlen und Schlämmen gewonnenes feines Graphitpulver mit feuchtem Thon zusammenknetet, dann die erhaltene Masse durch entsprechend dünne Kanäle eines Metallkastens presst und die so erhaltenen Stängelchen nach dem Trocknen in Thonkästen auf die gewünschte Härte brennt und schliesslich in Holzfassungen einleimt.

In der Schmelztiegelfabrikation wird der Graphit unter Zusatz von Wasser mit feuerfestem Thon gemischt und dann die aus dieser Masse geformten Tiegel,

Erkl. 824. Der Graphit findet unter andern noch folgende Verwendungen:

Als feuerbeständiger Farbstoff zum Schwärzen von Eisenöfen und anderer Eisengegenstände, ferner zum Polieren von Schiesspulver und Flintenschrot, sowie als Farbstoff des, für die Verpackung von Nadeln und andern kleineren Stahlgegenständen verwendeten Papiers. Auch dient der Graphit, seiner Schlüpfrigkeit halber, sowohl trocken als auch mit Fett vermischt zum Vermindern der Reibung bei Getrieben. Wegen seiner Fähigkeit, die Elektricität gut zu leiten, benutzt man ihn ferner in der Galvanoplastik, und zwar besonders den Brodyschen Graphit zum Leitendmachen der Guttapercha-, Gips-, Wachs- und Schwefelabdrücke (Matrizen), indem man dieselben mit dem feinen Graphitpulver bepinselt.

[1]) Siehe Erkl. 824.

nachdem sie getrocknet sind, wie Töpferware gebrannt.

Die auf solche Weise hauptsächlich in Passau und Yps dargestellten Tiegel werden wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen in Prägeanstalten und von Metallarbeitern vielfach verwendet.

Frage 254. Welchen besonderen Zwecken dient der künstlich dargestellte amorphe Kohlenstoff im allgemeinen?

Antwort. Der künstlich dargestellte amorphe Kohlenstoff dient, je nach seiner Art (Form), unter andern zu folgenden besonderen Zwecken:

1). Der Russ oder Kienruss. Man benützt ihn in ausgedehntem Mass als äusserst fein zerteilten und daher intensiv schwarz erscheinenden Kohlenstoff von vorzüglicher Deckkraft und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien, als Farbstoff bei der Bereitung von Anstrichfarbe, Buchdruckerschwärze, schwarzer Tusche, schwarzer Lacke, Glanzleder, Wichse und sog. Schwarzwachs, sowie im Zeugdruck zur Herstellung des Russgrau u. s. w. [1])

2). Die Holzkohle. Sie wird in erster Linie als Heiz- und Reduktionsmaterial in der Metallurgie verwendet, indem sie bei ihrer Verbrennung eine sehr hohe Temperatur erzeugt und dann gleichzeitig den Sauerstoffverbindungen und so auch namentlich den als Erze in der Natur vorkommenden Metalloxyden den Sauerstoff entzieht und die Metalle frei macht [2]). Ferner dient die Holzkohle zur Fabrikation des Schiesspulvers, zu welchem Zweck sie aus bestimmtem Material mit äusserster Vorsicht dargestellt wird [3]). Auch wird die Holzkohle zur Entfernung von Riech-, Fäulnis- und andern Stoffen benützt. Sie findet z. B. zur Entfuselung des Alkohols, zur Reinigung des Trinkwassers etc. Verwertung [4]). Zum Polieren von Metallgegenständen ist sie ebenfalls im Gebrauch, indem dieselben in der Regel in grossen Trommeln mit

Erkl. 825. Die feinsten Sorten der chinesischen Tusche werden aus Russ dargestellt, welcher durch Verbrennen von Kampfer und Sesamiöl gewonnen wird. Der so erhaltene, äusserst feine und zarte Russ wird mit dem Saft der Färberdistel (Serratula tinctoria), schleimhaltiger frischer Baumrinde und arabischem Gummi gehörig durchgeknetet, mit etwas Moschus versehen, dann geformt, getrocknet und mit Blattgold verziert.

Erkl. 826. Einen grösseren Verbrauch findet die Holzkohle auch in der Stahlfabrikation. Es wird nämlich dem Schmiedeeisen durch Glühen mit Holzkohle in geschlossenen Retorten Kohlenstoff zugeführt, wodurch dasselbe in sog. Cementstahl verwandelt wird.

Erkl. 827. Zur Schiesspulverfabrikation verwendet man in Deutschland hauptsächlich aus Faulbaum (Rhamnus frangula) dargestellte Kohle. In andern Ländern wird überwiegend Weiden-, Pappel- und Lindenkohle benutzt, und in Italien sogar zum Teil Kohle, welche aus den dortigen, eine bedeutende Höhe erreichenden Hanfstengeln gewonnen wird. Die Verkohlung der Materialien bewirkt man zu diesem Zweck sehr häufig in geschlossenen Cylindern, die durch gespannte Wasserdämpfe erhitzt werden.

Erkl. 828. Die Eigenschaft der Holzkohle, vor Fäulnis zu bewahren, benutzt man auch in der Weise, dass man z. B. auf Schiffen die Wasserfässer innen ankohlt. Ebenso ist es seit alter Zeit bekannt, dass sich Holz, wie Pfähle etc., wenn es angekohlt ist, viel länger in feuchtem Boden hält.

---

[1]) Siehe Erkl. 825.
[2]) „ „ 826.
[3]) „ „ 827.
[4]) „ „ 828.

Erkl. 829. Bei der grossen Ausdehnung der Zuckerfabrikation hat sich der Verbrauch an Knochenkohle und infolgedessen auch der Preis so sehr gesteigert, dass man darauf angewiesen wurde, ihre Gebrauchsdauer möglichst zu verlängern. Diese sog. Wiederbelebung (Regeneration) der verbrauchten Knochenkohle ist nun in der That gelungen. Man unterwirft nämlich die unwirksam gewordene Kohle zum Zweck der Zerstörung ihrer absorbierten Pflanzenstoffe zunächst einem Gährungs- und Fäulnisprozess, führt dann den ihr anhaftenden Gips ($CaSO_4$) durch Kochen mit kohlensaurem Natrium in kohlensauren Kalk über:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3$$

$CaSO_4$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	$CaCO_3$
Gips	Kohlensaures Natrium	Schwefelsaures Natrium	Kohlensaurer Kalk

und zieht letzteren mit Chlorwasserstoffsäure aus:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$CaCO_3$	$2\,HCl$	$CaCl_2$	H_2O	CO_2
Kohlensaurer Kalk	Chlorwasserstoffsäure	Chlorcalcium	Wasser	Kohlensäureanhydrid

Die nun von den absorbierten Stoffen befreite Knochenkohle wird noch gewaschen, getrocknet und endlich von neuem in Retorten geglüht. Sie erlangt so ihre früheren Eigenschaften wieder und ihre Gebrauchsdauer lässt sich auf diese Weise um mehr als das zwanzigfache verlängern (siehe Erkl. 830).

Erkl. 830. Zum Ersatz echter Knochenkohle hat *Melsen* vorgeschlagen, holzige Stoffe wiederholt mit einer konzentrierten Lösung von phosphorsaurem Kalk zu tränken, dann in Kohle überzuführen und mit Wasser reichlich auszulaugen. Es entsteht auf diese Weise eine phosphorsaurekalkhaltige Kohle, deren Absorptionsfähigkeit derjenigen der echten Kohle sehr nahe kommt.

Erkl. 831a. Eine geeignete Kohle zu Elektroden für galvanische Elemente erhält man auch, wenn man 2 Gewichtsteile gepulverten Koks mit 1 Gewichtsteil Steinkohlenpulver (Back- oder Nusskohle) gut vermengt, in eine verschliessbare Blechform recht fest einstampft und dann solange auf Rotglut erhitzt, wie noch brennbares Gas entweicht. Durch wiederholtes Tränken dieser Kohle mit Zuckersirup und darauffolgendes, abermaliges Glühen in einer geschlossenen Blechkapsel lässt sich dieselbe noch dichter und härter machen.

Erkl. 831b. Ausführliches über das elektrische Leitungsvermögen des Koks etc. findet man in Kleyers Encyklopädie im Lehrbuch der „Kontaktelektricität“ von Dr. *May*.

dem Kohlenpulver durch Umdrehen gerüttelt werden.

3). Die Knochenkohle. Die umfangreichste Verwertung findet die Knochenkohle und zwar in gekörntem Zustand hauptsächlich in der Zuckerfabrikation, wo sie in bedeutenden Mengen zum Entfärben und Entsalzen des Zuckersaftes verwendet wird[1]). Auch in der Paraffin-, Glycerin-, sowie in der chemischen Industrie überhaupt benutzt man die Knochenkohle mit grossem Erfolg zum Reinigen und Entfärben von flüssigen oder gelösten Körpern, wie Alkaloide etc.

Unter den schon erwähnten Namen Beinschwarz, gebranntes Elfenbein etc. findet die Knochenkohle ferner in Form eines feinen Pulvers einen nicht unbedeutenden Verbrauch als Farbstoff bei der Bereitung schwarzer Oelfarben, und nach ihrer Ausnutzung in der Zuckerfabrikation etc. dient sie auch noch teils zur Herstellung von Stiefelwichse, oder aber, nach vorheriger Behandlung mit Schwefelsäure, als phosphorsäurehaltiges Dungmittel.

4). Der Koks und die Retortenkohle. Der Koks, welcher meist als blasiger, poröser Rückstand bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen wird, findet hauptsächlich viel Verwertung als Brennmaterial. Er zählt zu den guten Leitern der Elektricität und ist oft so hart, dass er das Glas zu ritzen vermag, weshalb er sich denn auch schwer entzünden lässt. Die Retortenkohle, welche sich schneiden und drechseln lässt und die Elektricität und Wärme vorzüglich leitet, wird hauptsächlich zur Verfertigung von galvanischen Elementen und Kohlenstiften zu elektrischen Lampen verwendet[2]). Sie ist äusserst schwer verbrennbar, entwickelt aber, bei genügender Sauerstoffzufuhr verbrannt, eine intensive Wärme.

[1]) Siehe Erkl. 829.
[2]) „ die Erkl. 831a und 831b.

Frage 255. Was kann man über die hauptsächlichste Verwertung des natürlichen amorphen Kohlenstoffs im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die hauptsächlichste Verwertung des natürlichen

Erkl. 832. Aus einem Braunkohlenteer mittlerer Güte werden in der Regel durch wiederholte Destillation etc. folgende Produkte abgeschieden:

15—17 % Paraffin,
28—30 % brennbares Oel (Solaröl, Photogen etc.),
10—15 % schwere Mineralöle,
2— 4 % Kreosot,
4— 6 % sog. Brandharze.

Hiervon findet das Paraffin, von welchem man je nach dem Schmelzpunkt (35—65°) Hart- und Weichparaffin unterscheidet, verschiedene Verwendung, so z. B. zu Kerzen, oder, mit Wachs und Stearin vermengt, zu Wachsstock; ferner zur Appretur (Glätten und Steifen) von Wäsche, Leder und Geweben aller Art, sowie zum Tränken der Sicherheitszündhölzchen und Dichten von Fässern.

Die leichten verdampfbaren Paraffinöle werden unter dem Namen Solaröl oder Photogen als Lampenöl in den Handel gebracht, während man die sog. schweren dickflüssigen Oele hauptsächlich als Schmieröle oder zu Leuchtgas verwendet u. s. w.

Erkl. 833. Die Kohlenproduktion betrug:

a). Deutschland:

1860 = 12350000 Tonnen
1874 = 32650000 „
1879 = 42025687,3 „ im Wert von 205703428 ℳ
1880 = 46973566 „ im Wert von 245664916 ℳ

b). England:

1860 = 80000000 Tonnen
1874 = 125068000 „
1879 = 133000000 „

Nach englischen Angaben verteilt sich der Kohlenverbrauch nach Prozenten in folgender Weise:

Eisen- und Stahlproduktion	30 %
Haushaltungszwecke	17 %
Dampfmaschinen	12 %
Dampfschiffe	3 %
Eisenbahnen	2 %
Bergbau	7 %
Gasfabrikation	6 %
Glas- und Thonindustrie	4 %
Metallurgie (ohne Eisen u. Stahl) Brauerei und Brennerei Chemische Fabriken etc.	9 %
Ausfuhr	10 %

amorphen Kohlenstoffs kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Der natürliche amorphe Kohlenstoff findet hauptsächlich als Brennmaterial und ausserdem, je nach der Art, noch folgende Verwertungen:

1). Torf. In erster Linie dient er als Heizmaterial und liefert ferner bei trockener Destillation Paraffin, Solaröl, Photogen und Torfkreosot [1]). Wegen seiner Eigenschaft, Fäulnisgase und Flüssigkeiten reichlich aufzunehmen, benutzt man ihn ausserdem als Ersatz für Stroh und Stallstreu und zum Geruchlosmachen von Abortbehältern.

2). Braunkohle. Als Brennstoff findet sie hauptsächlich bei Rostfeuerungen in chemischen Fabriken, Salinen und zum Heizen der Zimmer Verwertung. Aus der älteren, sich feucht wie fetter Thon anfühlenden sog. Schmer- oder Schwelkohle lässt sich durch trockene Destillation der wichtige und wertvolle Braunkohlenteer [2]) gewinnen.

3). Steinkohle. Besonders als Heizmaterial nimmt die Steinkohle unter allen Brennstoffen wegen ihres massenhaften Vorkommens in der Natur die erste Stelle ein. Ihr haben wir die Ausdehnung des ganzen Weltverkehrs, des Handels und der Industrie zu verdanken, indem sie, ausser für Haushaltungszwecke, besonders in der Metallproduktion, zur Dampferzeugung, im Bergbau, in der Glas-, Thon- und chemischen Industrie etc. einen ungeheuer ausgedehnten Verbrauch gefunden hat. Auch sie liefert bei trockener Destillation schätzenswerte Produkte, zu denen in erster Linie das wichtige Leuchtgas zählt [3]).

4). Anthracit. Er dient ebenfalls vornehmlich zu Heizzwecken. In Amerika verwendet man ihn ausserdem auch in den Hochöfen, indem er sich, wegen seines hohen Kohlenstoffgehalts, gleichzeitig zur Reduktion von Eisen sehr gut eignet.

---

[1]) Siehe Erkl. 832.
[2]) „ „ 832.
[3]) „ „ 833.

5). Ueber die Entdeckung des Kohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 256. Was ist über die Entdeckung der Elementnatur des Kohlenstoffs im allgemeinen erwähnenswert?

Antwort. Ueber die Entdeckung der Elementnatur[1]) des Kohlenstoffs ist im allgemeinen unter anderem folgendes erwähnenswert:

Die ersten Untersuchungen, durch welche festgestellt wurde, dass der Kohlenstoff ein Element ist, machte *Lavoisier*[2]) 1771—1780.

Ueber die Verbrennlichkeit des bereits von Plinius (geb. 23 n. Chr.) schon erwähnten Diamanten und über das bei der Verbrennung entstehende Kohlensäureanhydrid wurden die ersten genaueren Versuche von *Macquer*, *Cadet*, *Davy*, *Lavoisier*, *Brisson*, *Baumé*, *d'Arcet*, *Rouelle* und andern in den Jahren 1771—1773 gemacht[3]). Ebenso hat auch *Scheele* 1719 bereits gezeigt, dass der Graphit im wesentlichen aus Kohlenstoff bestände und nicht, wie allgemein geglaubt wurde, Blei enthalte.

---

[1]) Siehe Erkl. 834.
[2]) „ Antwort der Frage 56.
[3]) „ die Erkl. 835 und 836.

Erkl. 834. *Stahl* glaubte, dass sein Phlogiston (siehe Erkl. 206) vorzüglich im Russ vorhanden sei, indem er sagte: „Wer sollte meinen, dass in einem allerhellsten, flüssigsten, flüchtigsten Oel dasjenige, was es zum Oel, ja feuerabgebenden Gemenge macht, eine ganz undurchsichtige, trockene und ohne Beitritt der Luft Feuerhitze beständig ertragende und vollkommen unflüchtige körperliche Materie sei? Lässt man Terpentinöl Feuer fangen und hält dann einen Löffel darüber, so ist der darin sitzende Russ diese Materie!"

Erkl. 835. *Guyton* erwähnte bereits, dass nach den Florentiner Akademikern (1691) der Diamant beim Verbrennen „zuerst in den Zustand der schwarzen Kohle und dann in wahres kohlenstoffsaures Gas übergehe."

Erkl. 836. Die erste Kenntnis über die Verbrennlichkeit des Diamanten scheint man bei Versuchen erlangt zu haben, kleine Diamanten zusammen zu schmelzen. Derartige Versuche liess der Grossherzog Cosmos III. von Toscana durch *Averami* und *Targioni* 1695 in Florenz anstellen. Später liess Kaiser Franz I. Diamanten und Rubinen im Wert von 8000 fl. 24 Stunden lang dem heftigsten Feuer aussetzen. Hierbei verflüchtigten sich die Diamanten vollständig, während die Rubinen unverändert blieben.

Newton hatte auch bereits 1704 in seiner Optik die Vermutung ausgesprochen, dass der Diamant wegen seines grossen Lichtbrechungsvermögens verbrennlicher Natur sein müsse.

---

13). Ueber die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 257. Was ist über die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Ueber die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs ist im allgemeinen folgendes zu erwähnen:

1). Der Kohlenstoff, welcher ein Bestandteil aller organischen Körper ist, liefert mit den übrigen Elementen eine unübersehbare Anzahl von chemischen Verbindungen, wie sie von keinem andern Element erreicht wird.

Erkl. 837. Mehrwertige Elemente können auch mit andern Elementen Molekule bilden, ohne dass alle ihre Valenzen bezw. Affinitäten vollständig gesättigt werden, man nennt sie dann „ungesättigte Verbindungen". Diese haben dann die Eigenschaft, unter günstigen Bedingungen noch neue Mengen desselben oder eines andern

Elements aufzunehmen. So gelten als ungesättigte Verbindungen unter andern das Kohlenoxydgas (CO), das Phosphortrichlorid (PCl_3). Bringt man z. B. das, unter ungenügendem Chlorzutritt gebildete Phosphortrichlorid noch mit weiteren Chlormengen in Berührung, so nimmt das fünfwertige Phosphoratom noch zwei weitere Chloratome auf und bildet dann die gesättigte Verbindung Phosphorpentchlorid (PCl_5):

$$\underset{\text{Phosphortrichlorid}}{PCl_3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Phosphorpentchlorid}}{PCl_5}$$

Erkl. 838. Von Verbindungen eines Atoms Kohlenstoff mit Wasserstoff gibt es nur eine einzige, nämlich das Methan, Gruben- oder Sumpfgas ($CH_4 = C\equiv H_4$), während es von Verbindungen zweier Atome Kohlenstoff mit Wasserstoff bereits schon drei gibt, nämlich:

$$\underset{\text{Aethan}}{C_2H_6 = \begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv H_3 \end{matrix}}\ ; \quad \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4 = \begin{matrix} C=H_2 \\ \| \\ C=H_2 \end{matrix}} \quad \text{und}$$

$$\underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2 = \begin{matrix} C-H \\ ||| \\ C-H \end{matrix}}$$

(Siehe Erklärung 839.)

Erkl. 839. Um die Wertigkeit der Elemente in ihren Symbolen auszudrücken, kann man auch statt der entsprechenden römischen Ziffern (siehe Anmerkung 6, Tabelle K) Striche setzen. Es bedeutet dann jeder einzelne Strich eine Valenz; z. B.:

$$\text{Sauerstoff (2wertig)} = \overset{\text{II}}{O} = -O- \text{ oder } O\!<$$

$$\text{Kohlenstoff (4wertig)} = \overset{\text{IV}}{C} = -\overset{|}{\underset{|}{C}}- \text{ oder } C\!\lessgtr$$

Man kann dann auch auf diese Weise die Reihenfolge der gegenseitigen Bindungen der Elementaratome, bezw. die Sättigung ihrer Valenzen oder Affinitäten in den Molekulen ausdrücken. So kann man z. B. Wasser (H_2O) mit der Formel H—O—H oder $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!O$ und Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) mit der Formel H—O—O—H bezeichnen.

Erkl. 840. Die Kohlenstoffverbindungen, welche hauptsächlich den Charakter organischer Stoffe an sich tragen, bilden das Gebiet der organischen Chemie. Sie werden daher auch im zweiten Teil dieses Lehrbuchs abgehandelt.

2). In den Verbindungen tritt der Kohlenstoff in der Regel vierwertig und nur selten, wie im Kohlenoxydgas (CO), zweiwertig auf [1]).

3). Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms sättigen sich in den Verbindungen nicht nur mit einem oder mehreren Atomen gleichartiger Elemente, sondern auch mit mehreren Atomen ungleichartiger Elemente, ja sogar mit verschiedenen Elementgruppen oder sog. zusammengesetzten Radikalen [2]).

4). In den meisten und besonders organischen Kohlenstoffverbindungen sind zwei oder mehrere, ja zuweilen bis 30 Kohlenstoffatome in der Weise in einer Verbindung enthalten, dass der eine Teil der Valenzen zur Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, und der übrige Teil zur Bindung von Atomen eines oder mehrerer anderer Elemente aufgewendet ist, so dass es eine ungeheure Zahl von Verbindungen gibt [3]).

5). Die meisten Kohlenstoffverbindungen werden durch das organische Leben erzeugt, und erst in neuerer Zeit hat es die Chemie dahin gebracht, kompliziertere Kohlenstoffverbindungen künstlich, d. i. synthetisch, und zwar vorzugsweise auf dem Wege der Substitution [4]) darzustellen [5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 837.
[2]) „ die Erkl. 724 u. 725.
[3]) „ Erkl. 838.
[4]) „ die Erkl. 665 und 742.
[5]) „ Erkl. 840.

14). Ueber die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Frage 258. Was ist über die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Ueber die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff ist im allgemeinen folgendes zu bemerken:

1). Eine direkte Verbindung von freiem Kohlenstoff mit freiem Wasserstoff hat man bis jetzt nur dadurch zu erzielen vermocht, dass man in einer Wasserstoffatmosphäre den elektrischen Lichtbogen zwischen den, aus graphithaltiger Kohle bestehenden Polen einer sehr starken galvanischen Batterie hindurchgehen liess.

Aber auch hierbei bildet sich nur ein einziger Kohlenwasserstoff, nämlich das Acetylen = C_2H_2 und zwar in sehr geringer Menge [1]).

2). Die zahlreichen andern, zum Teil gasförmigen, zum Teil flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffe konnten bis jetzt nur indirekt und auf Umwegen erhalten werden.

3). Die einfachsten und wichtigsten [2]), synthetisch herstellbaren Kohlenwasserstoffe, welche auch zum künstlichen Aufbau der meisten organischen Körper genügen, sind die folgenden:

				C H
a).	CH_4	=	Methan (Sumpf- oder Grubengas)	12 : 4
b).	C_2H_4	=	Aethylen (ölbildendes Gas)	24 : 4
c).	C_2H_2	=	Acetylen	24 : 2

Erkl. 841. Die Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff beim Uebergehen des elektrischen Lichtbogens von einer Kohlenspitze zur andern bei Gegenwart reichlicher Wasserstoffmenge zu Acetylen wird durch die hohe Temperatur, bis zu welcher die äussersten Kohlenteilchen erhitzt und infolgedessen zum Teil verflüchtigt werden, bewirkt.

Erkl. 842. Die Kohlenwasserstoffe Methan, Aethylen und Acetylen gehören eigentlich, wie alle andern Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, in das Gebiet der organischen Chemie. Dieselben werden aber aus Zweckmässigkeitsgründen schon hier und zwar kurz behandelt.

[1]) Siehe Erkl. 841.
[2]) „ „ 842.

a). Ueber das Methan oder Sumpfgas.

Formel CH_4 oder $C\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\end{matrix}$ Molekulargewicht = 16.

α). Ueber das Vorkommen des Methans im allgemeinen.

Frage 259. Wo findet sich hauptsächlich das Methan oder Sumpfgas?

Antwort. Das Methan oder Sumpfgas findet sich hauptsächlich:

1). In den Steinkohlenlagern oder Flötzen,

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

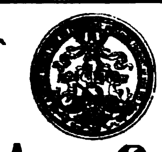
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

348. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 347. — Seite 289—304.
Mit 16 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 347. — Seite 289—304. Mit 16 Figuren.

Inhalt:

Ueber das Vorkommen (Schluss), die Gewinnung oder Darstellung, die Eigenschaften, die Verwertung und Entdeckung des Methans oder Sumpfgases im allgemeinen. — Ueber das Aethylen oder ölbildende Gas (Elayl). — Ueber das Vorkommen, die Darstellung, die Eigenschaften, die Verwertung und Entdeckung des Aethylens im allgemeinen.

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung Jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 843. In der Umgebung der Stadt Baku, wo sich ungeheure Massen von Erdöl in dem Boden befinden, entströmen allenthalben fortwährend erhebliche Mengen brennbarer Gase, welche zum grossen Teil aus Methan bestehen. Dort genügt es sogar an vielen Stellen, einfach mit einem Stab ein Loch von 1/2 bis 1 1/2 Meter Tiefe in den Boden zu stossen, um soviel Gas zum Ausströmen zu bringen, dass es, mit einem Licht entzündet, weiterflammt. So brennt dieses Gas an verschiedenen Stellen des Bodens bereits seit den ältesten Zeiten ununterbrochen in mächtigen Flammen fort und wird in den betreffenden Gegenden, des reichlichen Vorkommens halber, denn auch mit gutem Erfolg zum Brennen von Ziegeln, Kalk und in mannigfacher anderer Weise benutzt. Auch das sog. ewige oder heilige Feuer von Baku, welches in dem nur wenige Meilen von der heiligen Parsenstadt Baku entfernten Tempel Atesch Gah unaufhörlich brennt, ist nichts anderes als brennendes Erdgas.

Erkl. 844. Aus dem Schlammvulkan bei Belganak auf der Krim entweicht ebenfalls ein Gas, welches fast gänzlich aus Methan besteht.

Erkl. 845. Das Methan oder Sumpfgas führt auch noch die Bezeichnungen Grubengas, Methylwasserstoff und Carbontetrahydrür. Die Namen Sumpf- oder Grubengas verdankt es seinem reichlichen Vorkommen in Sümpfen und Gruben.

2). unter den der Erde an vielen Orten entströmenden natürlichen Gasen und

3). in den Gasen der Fäulnis und trockenen Destillation organischer und besonders pflanzlicher Stoffe.

In den Steinkohlenlagern oder Flötzen kommt das Methan, Gruben- oder Sumpfgas fertig gebildet, und zwar häufig in grosser Menge in Spalten eingeschlossen vor, aus denen es beim Anhauen hervordringt, durch Vermischen mit der in den Gruben oder Stollen sich befindenden atmosphärischen Luft explosiv wird und dadurch die so gefürchteten „schlagenden Wetter" oder „feurigen Schwaden" bildet.

Aus der Erde entweicht das Methan zum Teil in mächtigen Strömen und mit andern Kohlenwasserstoffgasen vermischt; so z. B. in Bedlay (Schottland), bei Baku am Kaspischen Meere, aus den Gas- und Petroleumquellen Pennsylvaniens und an andern Orten [1]).

Das Methan oder Sumpfgas entwickelt sich ferner fortwährend bei der Fäulnis pflanzlicher Stoffe in Gegenwart reichlicher Wassermengen, aus dem Schlamm verwesender Vegetationsprodukte, wie in Gruben und stehenden Gewässern überhaupt, so dass man es in Sümpfen stets in reichlichem Masse und zwar besonders rein vorfindet [2]).

Ebenso bildet sich das Methan auch allgemein bei der trockenen Destillation pflanzlicher Stoffe; daher ist es besonders im Leuchtgas und mehr oder weniger häufig auch in andern ähnlichen Gasen organischen Ursprungs enthalten und in der Regel auch in den Verbrennungs- oder Feuerungsgasen.

[1]) Siehe die Erkl. 781, 843 und 844.
[2]) „ Erkl. 845.

β). Ueber die Gewinnung und Darstellung des Methans im allgemeinen.

Frage 260. Wie kann man Methan erhalten?

Antwort. Man kann Methan auf zweierlei Art erhalten, und zwar:

1). Durch direktes Auffangen von natürlichem, in stehenden Gewässern

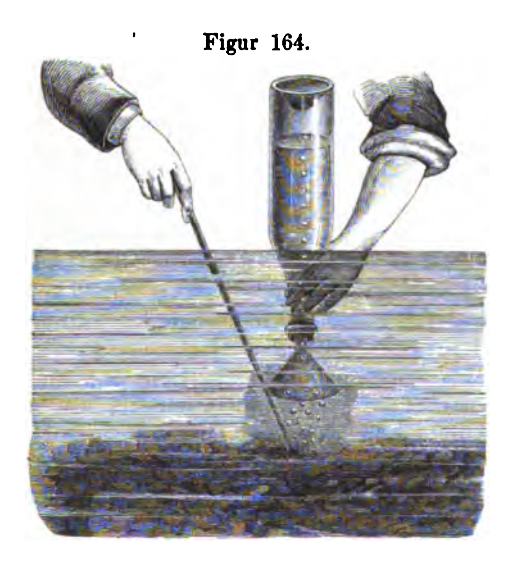
und besonders in pflanzenreichen Sümpfen in erheblichen Mengen vorkommendem Gas[1]) und

2). durch künstliche oder synthetische Darstellung[2]).

[1]) Siehe Experiment 128.
[2]) „ „ 129.

Frage 261. In welcher Weise kann man in der Natur vorkommendes Methan oder Sumpfgas gewinnen?

Figur 164.



Antwort. Um in der Natur vorkommendes Methan oder Sumpfgas zu gewinnen, kann man auf folgende Weise verfahren:

Experiment 128. Auf einer geräumigen, mit durchbohrtem Kork versehenen Flasche befestige man einen Glastrichter in der Weise, dass dessen röhrenförmiger Teil nur wenig in den Flaschenhals hineinragt. An einer nicht zu seichten Stelle eines pflanzenreichen Sumpfes oder stehenden Gewässers fülle man nun die Flasche vollkommen mit Wasser, tauche dieselbe aufrecht gehalten unter und kehre sie dann, wie in der Fig. 164 dargestellt ist, unter Wasser um. Stochert man jetzt senkrecht unter dem Trichter mit einem Stock auf dem Grund, so steigt das im Schlamm vorhandene Methan oder Sumpfgas in Gestalt von Blasen in reichlicher Menge in die Höhe und gelangt durch den Trichter in die Flasche, aus welcher es das zuvor eingefüllte Wasser verdrängt.

Auf diese Weise kann man aus einem Wasser, dessen Grund reichlich mit abgestorbenen und faulenden Pflanzen bedeckt ist, in kurzer Zeit erhebliche Mengen von ziemlich reinem Methan gewinnen.

Frage 262. Durch welchen Versuch lässt sich die künstliche oder synthetische Darstellung des Methans veranschaulichen?

Erkl. 846. Die zur Methandarstellung zu verwendenden Mischungen mit essigsaurem Natrium müssen unter Umrühren so lange geschmolzen werden, als Wasserdampf entweicht, indem ein wasserhaltiges Gemisch in der Retorte unfehlbar übersteigt und infolge eintretender Röhrenverstopfung eine Explosion hervorruft. Man kann zwar auch Glasretorten anwenden, in denen man den Inhalt beobachten kann, aber dieselben bedürfen, des leichten Zerspringens halber, ein besonders vorsichtiges Erhitzen.

Antwort. Die künstliche oder synthetische Darstellung des Methans lässt sich unter anderem durch nachstehenden Versuch veranschaulichen:

Experiment 129. Von einem, durch längeres Erhitzen in einer Porzellanschale erst vollständig vom Wassergehalt befreiten[1]) und dann zerriebenen Gemenge aus gleichen Teilen essigsaurem Natrium ($NaC_2H_3O_2$) und Baryumhydroxyd[2]) [$Ba(OH)_2$] fülle man ca. 30 Gramm in die Metallretorte A des in der

[1]) Siehe Erkl. 846.
[2]) „ „ 847.

Erkl. 847. Zur **Methandarstellung** kann man statt Barvumhydrat auch Calcium- oder Natriumhydrat mit essigsaurem Natrium erhitzen. Die chemischen Prozesse werden dann durch folgende Umsetzungsgleichungen ausgedrückt:

$$2\,NaC_2H_3O_2 + Ca(OH)_2 = Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2\,CH_4$$

Essigsaures Natrium, Calciumhydrat, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Calcium, Methan

$$NaC_2H_3O_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

Essigsaures Natrium, Natriumhydrat, Kohlensaures Natrium, Methan

Erkl. 848. Das **Methan bildet sich** unter anderem auch, wenn man die Dämpfe von **Schwefelkohlenstoff zusammen mit Schwefelwasserstoffgas über glühendes Kupfer** leitet:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = 4\,Cu_2S + CH_4$$

Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Kupfer, Schwefelkupfer, Methan

Figur 165 dargestellten Apparats und verschliesse dieselbe mit der Schraubenkappe B. Hierauf verbinde man das mit Wasser gefüllte Auffanggefäss G der pneumatischen Wanne W durch die Leitungsröhre D mit der Metallröhre C.

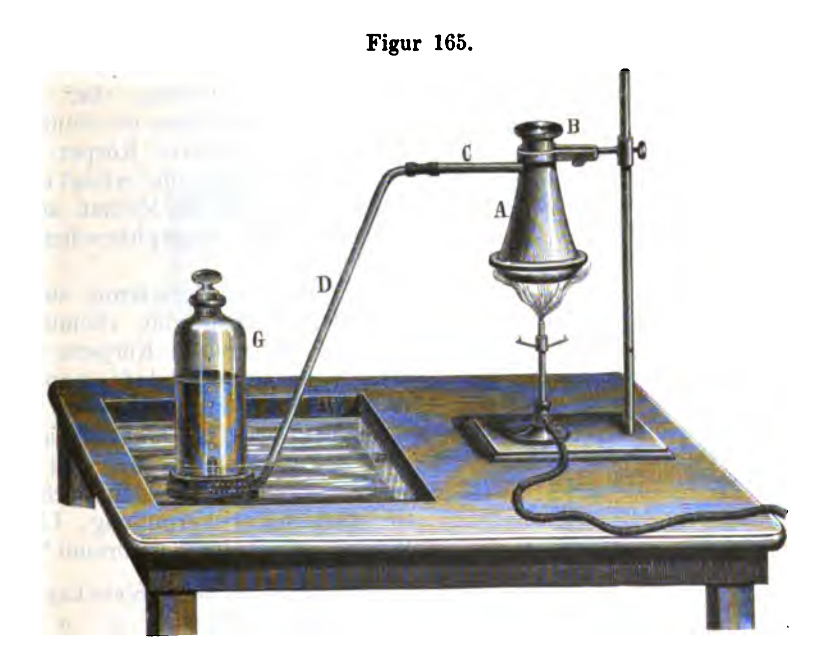
Erhitzt man nun das Gemisch mittels einer Gaslampe, so entwickelt sich ein lebhafter Strom von ziemlich reinem Methan, welches sich, wie folgt, synthetisch gebildet hat und in kurzer Zeit das Auffanggefäss anfüllt:

$$2\,NaC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2 = Na_2CO_3 + BaCO_3 + 2\,CH_4$$

Essigsaures Natrium, Barvumhydroxyd, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Baryum, Methan

(Siehe Erkl. 848.)

Figur 165.



γ). Ueber die Eigenschaften des Methans im allgemeinen.

Frage 263. Welches sind die **wesentlichsten Eigenschaften des Methans**?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Methans (CH_4) sind folgende:

1). Es ist ein aus 75 % Kohlenstoff und 25 % Wasserstoff bestehendes farb- und geruchloses Gas, welches sich gegen Pflanzenfarbstoffe, wie Lackmus etc., voll-

Erkl. 849. Unter einem Atmosphärendruck (Barometerstand) von 760 mm lösen:

bei einer Temperatur von:		1 Volumen Wasser: Volumen Methan:		Alkohol: Volumen Methan:
0° C.	=	0,05449	=	0,52259
4° „	=	0,04993	=	0,51135
10° „	=	0,04372	=	0,49535
15° „	=	0,03909	=	0,48280
20° „	=	0,03499	=	0,47096

Erkl. 850a. Das Methan, welches früher zu den nicht verdichtbaren (permanenten) Gasen gezählt wurde, hat sich jetzt ebenfalls als koerzibel (siehe Erkl. 850b) gezeigt. Dasselbe wurde nämlich zuerst von *Cailletet*, und zwar mittels des durch die Figur 21 dargestellten Apparats auf die im Experiment 17 näher beschriebene Weise verflüssigt.

Erkl. 850b. Das Wort „koerzibel" kommt von dem latein. „coërcēre" = zusammenhalten, beschränken, bändigen, und bezeichnet, auf Gase angewendet, dass sich dieselben zu einer Flüssigkeit verdichten lassen.

kommen indifferent verhält und mit Luft gemengt ohne Gefahr eingeatmet werden kann.

2). Das Methan ist leichter als atmosphärische Luft [1]) und hat bei 0° und 766 mm Barometerdruck ein Volumengewicht (spezifisches Gewicht) von 0,5560 auf Luft = 1 und von 8 auf Wasserstoff = 1 bezogen. Ein Liter Methan wiegt 0,7190 g.

3). Von Wasser wird das Methan nur wenig, reichlicher aber von Alkohol gelöst [2]). Es geht bei einer Temperatur von — 11° unter einem Druck von 180 Atmosphären in den flüssigen Zustand über und bildet dann eine helle, leicht bewegliche Flüssigkeit [3]).

4). Das Methan verbrennt an der atmosphärischen Luft, bezw. bei Zutritt von Sauerstoff mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid, vermag aber im allgemeinen bei Ausschluss von Sauerstoff die Verbrennung anderer Körper nicht zu unterhalten [4]). Dieselbe erfolgt aber unter Explosion, wenn das Methan mit reinem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemischt ist [5]).

5). Ohne eine Zersetzung zu erleiden, geht das Methan eine chemische Verbindung mit andern Körpern nicht ein, verhält sich also indifferent. Seine vollkommen trockene Mischung mit Chlor verändert sich im Dunkeln nicht, wohl aber beim Entzünden oder bei der Einwirkung des direkten Sonnenlichts, indem sie dann unter Verpuffung, Licht- und Wärmeentwickelung verbrennt [6]).

[1]) Siehe Experim. 130.
[2]) „ Erkl. 849.
[3]) „ „ 850a.
[4]) Siehe Exp. 131 u. 132.
[5]) „ „ 133.
[6]) „ „ 134 u. 135.

Frage 264. Wie kann man zeigen, dass Methan oder Sumpfgas leichter ist als atmosphärische Luft?

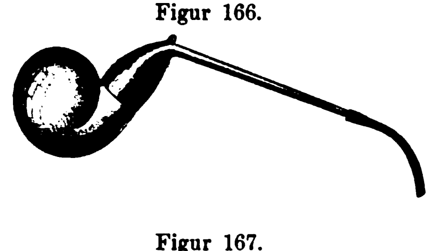
Antwort. Dass Methan oder Sumpfgas leichter ist als atmosphärische Luft, kann man unter anderem durch Aufsteigenlassen eines mit Methan (CH_4) gefüllten Kollodiumballons zeigen:

Erkl. 851. Das geringere spezifische Gewicht des Methans gegenüber der atmosphärischen Luft kann man auch in der Weise darthun, dass man mittels einer durch Gummischlauch an einem Methanentwickler befestigten Thonpfeife, siehe die Figuren 166 u. 167, durch ausströmendes Methangas Seifenblasen erzeugt.

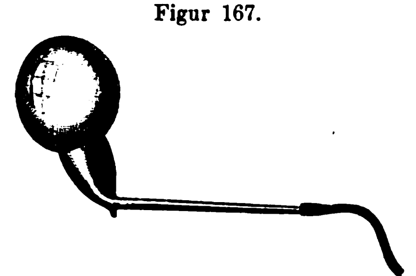
Experiment 130. Man schiebe das rechtwinkelig gebogene Glasröhrchen der Chlorcalciumtrockenröhre C, siehe Figur 168, welche mit dem, Methangas enthaltenden

Es steigen dann die Seifenblasen infolge der geringeren Schwere des Methans sehr rasch in die Höhe.

Figur 166.



Figur 167.



Gasometer A verbunden ist, in die schlauchförmige Oeffnung des Kollodiumballons B, aus dem die Luft durch Zusammendrücken zuvor entfernt ist, und lasse dann in den Ballon das durch Chlorcalcium getrocknete Methan einströmen. Wenn der Kollodiumballon bis zur straffen Anspannung gefüllt ist, ziehe man die um den Ballonschlauch gelegte Fadenschlinge fest zu und mache den Ballon von der Glasröhre los. Das Aufsteigen desselben beweist, dass das eingeschlossene Methan bedeutend leichter ist als atmosphärische Luft[1]).

[1]) Siehe Erkl. 851.



Figur 168.



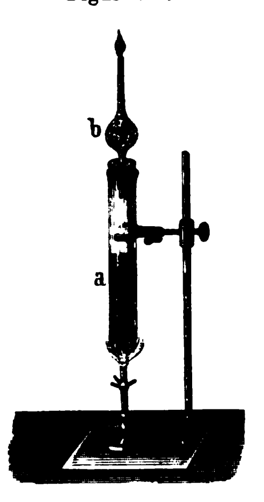
Frage 265. Wie kann man verfahren, um experimentell zu erläutern, dass Methan oder Sumpfgas an der atmosphärischen Luft brennt, jedoch die Verbrennung anderer Körper nicht zu unterhalten vermag?

Antwort. Um experimentell zu erläutern, dass Methan oder Sumpfgas (CH_4) an der atmosphärischen Luft brennt, jedoch die Verbrennung

anderer Körper nicht zu unterhalten vermag, kann man auf folgende Weise verfahren:

Experiment 131. Man fülle den Reagenscylinder a, siehe Figur 169, welcher an einem Stativ befestigt ist, $^1/_3$ voll mit einem trockenen Gemisch von zerriebenem essigsaurem Natrium und Natriumhydrat und verschliesse denselben mit einem durchbohrten Kork, in welchem die mit etwas Baumwolle versehene und zu einer Spitze ausgezogene Kugelröhre b eingesteckt ist. Erhitzt man hierauf das Gemisch in dem Reagenscylinder a mittels einer Gas- oder Spiritusflamme, so entwickeln sich reichliche Mengen von Methangas. Nähert man jetzt der Spitze der Kugelröhre b eine Flamme, so entzündet sich das ausströmende Methan und brennt, wie in der Figur 169 dargestellt ist, mit bläulichgelber Flamme weiter[1]).

Figur 169.

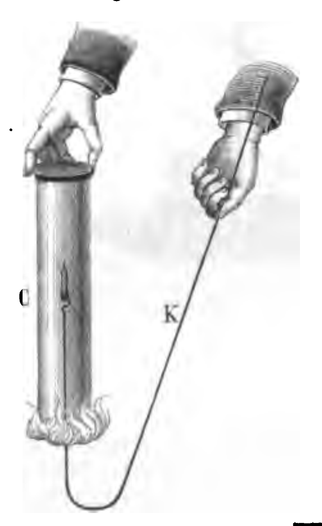


Experiment 132. Man reiche mit einer brennenden Kerze, welche an einem gebogenen Draht K befestigt ist, wie die Figur 170 zeigt, in einen durch Methangas gefüllten und mit der Oeffnung nach unten gehaltenen Glascylinder C. Es entzündet sich dann das Methan an der Cylinderöffnung und brennt, soweit die Luft hinzutreten kann, weiter, während die Kerze im Methangas des oberen Cylinderteils erlischt. Senkt man nun die erloschene Kerze am Draht K wieder heraus, so entzündet sich dieselbe am brennenden Methan von neuem, um abermals zu erlöschen, sobald sie wieder in das Methangas des Cylinders heraufgereicht wird, indem Methan die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag[2]).

Erkl. 852. Das mittels Natriumsalzen dargestellte Methangas enthält immer geringe Spuren von mitgerissenen Natriumverbindungen, welche aber genügen, um die Flamme etwas gelblich zu färben.

Erkl. 853. Die Brennbarkeit des Methans an der atmosphärischen Luft kann man auch in der Weise demonstrieren, dass man an die Oeffnung einer mit Methan gefüllten Flasche eine Flamme bringt und gleichzeitig in dieselbe Wasser in dünnem Strahl einfliessen lässt. Das hierdurch herausgedrängte Gas brennt dann infolge des Zutritts der atmosphärischen Luft mit grosser Flamme fort.

Figur 170.



[1]) Siehe Erkl. 852.
[2]) „ „ 853.

Frage 266. Mittels welchen Versuchs kann man die explosive Eigenschaft der Mischung von Methan mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zeigen?

Erkl. 854. Will man bei Ausführung des Experiments 133 statt Sauerstoff atmosphärische Luft verwenden, so fülle man das Gefäss mit $^{1}/_{10}$ Volumen Methan und $^{9}/_{10}$ Volumen Luft. Die Verpuffung ist aber bei Anwendung von atmosphärischer Luft bedeutend schwächer.

Erkl. 855. Die Versuche über die explosiven Eigenschaften der Sauerstoff- und atmosphärischen Luft-Gemische des Methans kann man auch auf die beim Wasserstoff näher beschriebene Weise ausführen (siehe Antwort der Frage 85).

Antwort. Die explosive Eigenschaft der Mischung von Methan oder Grubengas (CH_4) mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft kann man unter anderem mittels nachstehenden Versuchs zeigen:

Experiment 133. Man fülle ein nicht zu geräumiges, aber starkes und mit weiter Oeffnung versehenes sog. Pulverglas oder einen kurzen Glascylinder in der pneumatischen Wanne $^{1}/_{3}$ voll mit Methan und den Rest mit Sauerstoff. Hierauf schiebe man eine Glasplatte auf die Oeffnung des Gefässes und wickele letzteres bis zur Mündung mit einem Handtuch fest ein. Hebt man nun die Glasplatte weg und reicht dann mit einem flammenden Holzspan in die Cylinderöffnung, so entzündet sich das Methan-Sauerstoff-Gemenge und verbrennt unter lebhafter Explosion zu Kohlensäureanhydrid und Wasser:

$$CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2O$$

(Siehe die Erkl. 854 u. 855.)

Frage 267. In welcher Weise kann man die verbrennliche Mischung des Methans mit Chlor

a). durch Entzünden mit einer Flamme und

b). durch Einwirkung des direkten Sonnenlichts

gefahrlos zur Explosion bringen?

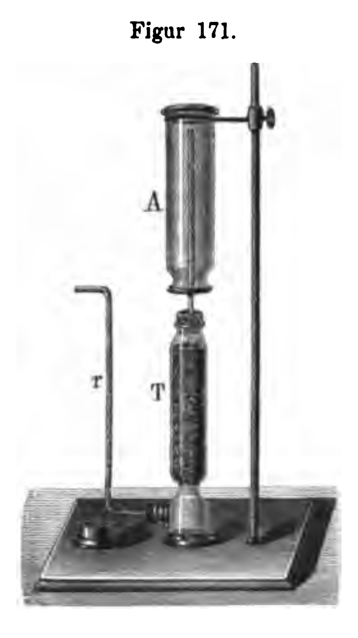
Antwort. Man kann die verbrennliche Mischung des Methans mit Chlor auf folgende Weisen gefahrlos zur Explosion bringen:

a). Durch Entzünden mit einer Flamme.

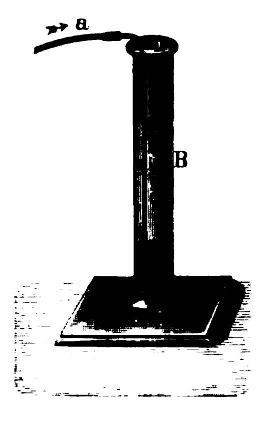
Experiment 134. Man fülle einen Glascylinder A in der Weise mit Methan, dass man denselben, wie in der Figur 171 dargestellt ist, mit der Oeffnung nach unten gekehrt über die Ausströmungsröhre des Trockenturms T aufhängt, welcher zum Trocknen des Gases Bimssteinstückchen, die mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt sind, enthält und durch r mit einem Methanentwickler verbunden ist. Wenn nun die Einströmung des Gases in den Glascylinder A einige Zeit gedauert hat, so dass von dem spezifisch leichteren Methan alle atmosphärische Luft aus demselben verdrängt ist, dann verschliesse man den Cylinder, dessen Rand mit etwas Fett bestrichen wird, durch festes Aufdrücken einer Glasplatte und stelle ihn aufrecht bei Seite.

Hierauf leite man unter einem Abzug Chlor mit der Vorsicht, sich vor dem Einatmen desselben zu hüten, in einen zweiten,

Figur 171.



Figur 172.



ebenfalls mit abgeschliffenem und eingefettetem Rand versehenen Cylinder B, siehe Figur 172, der aber doppelt so gross als A ist, indem man die auf den Boden des Glascylinders B führende Röhre a mit der Ausströmungsröhre des Trockenturms T und letzteren durch r mit einem Chlorentwickler verbindet[1]). Der Cylinder B füllt sich dann in kurzer Zeit mit reinem Chlor, indem dieses, als spezifisch schwerer, die atmosphärische Luft, von unten aufsteigend, aus dem Cylinder verdrängt.

Man bringe jetzt die beiden mit Methan bezw. Chlor gefüllten und verschlossenen Glascylinder A und B an einen Ort, zu dem das Tageslicht wenig Zutritt hat und setze dann, wie in der Figur 173 gezeigt ist, bei Kerzenlicht den mit Chlor gefüllten Cylinder B umgekehrt auf den Glascylinder A, so dass die beiden Mündungen gegen einander gekehrt sind. Man ziehe nun die Glasplatten zwischen den Cylindern heraus und drücke letztere mit den Mündungen fest zusammen. Es vermischen sich dann die zwei Volumen Chlor des Cylinders B mit dem einen Volumen Methan des Cylinders A, was man durch vorsichtiges Umdrehen der zusammengehaltenen Cylinder beschleunigen kann. Man entferne nun beide Cylinder etwas von einander und verschliesse dieselben wieder, indem man die Glasplatten dazwischen schiebt und die Cylinder dann trennt.

Man trage jetzt den kleineren, mit Methan und Chlorgas gefüllten Cylinder A unter einem Tuch an einen, vor direktem Sonnenlicht geschützten und nur durch gedämpftes Tageslicht erhellten Ort und umwickele denselben bis zum Rande hinauf mit einem starken Handtuch. Entfernt man nun die Glasplatte und nähert der Cylinderöffnung, wie in der Figur 174 veranschaulicht ist, einen brennenden Holzspan, so entzündet sich das Gasgemisch und verbrennt unter lebhafter Verpuffung und starker Russabscheidung zu Chlorwasserstoffsäure und Kohlenstoff:

$$CH_4 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + C$$

Methan	Chlor	Chlorwasserstoffsäure	Kohlenstoff

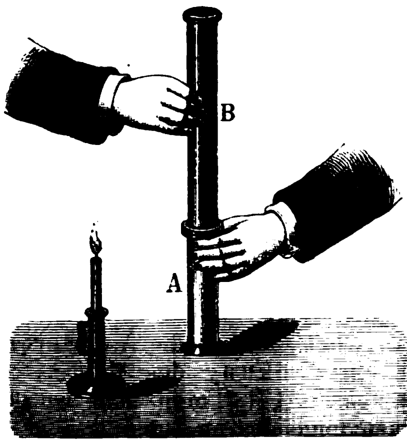
b). Durch Einwirkung des direkten Sonnenlichts.

Um den zweiten und grösseren Teil des Gemisches von einem Volumen Methan und 2 Volumen Chlor, welches im

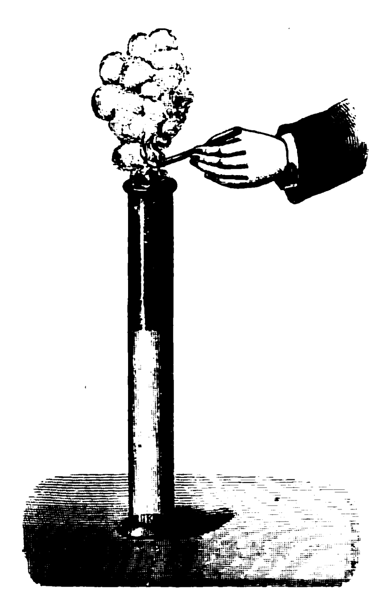
---

[1]) Siehe Antwort der Frage 127 und Fig. 88.

Figur 173.

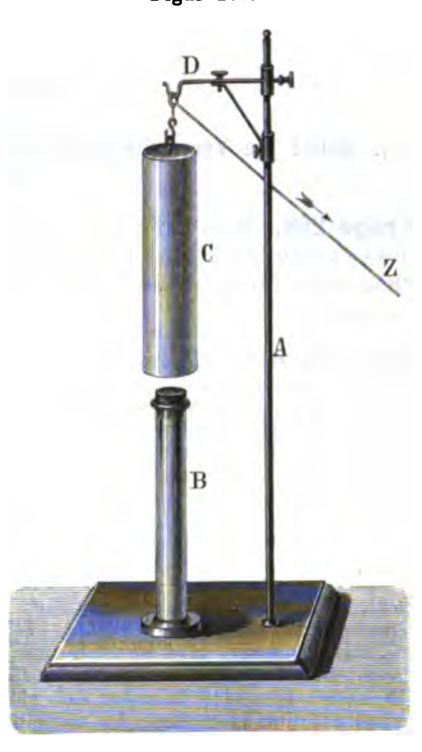


Figur 174.



Glascylinder B eingeschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt ist, durch Einwirkung des direkten Sonnenlichts gefahrlos zur Explosion zu bringen, verfahre man in folgender Weise:

Figur 175.



Experiment 135. Man nehme bei Kerzenlicht die Glasplatte von dem das Methan-Chlorgemisch enthaltenden Cylinder B weg und verschliesse denselben sofort recht fest mit einem guten Kork. Hierauf setze man den Glascylinder in der Weise in eine passende Papphülle, dass derselbe mit dem Boden in den leichtbeweglichen Schachteldeckel zu stehen kommt. Dann bringe man das so vollkommen vor dem Licht geschützte Gasgemenge an einen für direkte Sonnenstrahlen vollkommen zugänglichen Ort, wo man das Stativ A, siehe Figur 175, aufgestellt hat. An demselben befindet sich der Arm D, in dessen hakenförmigem Ende ein Ring hängt, durch den eine lange Schnur Z geleitet ist.

Zieht man nun, nachdem man das Häkchen der Schnur Z in die Oese der Pappschachtelhülse eingehakt hat, von einem geschützten Ort aus die Papphülle C, wie in der Fi-

gur 175 dargestellt ist, rasch in die Höhe, so treffen die direkten Sonnenstrahlen das Methan-Chlorgemisch in dem Cylinder B intensiv, und dasselbe explodiert mit lautem Knall und Feuerschein und zwar unter Bildung von Chlorwasserstoff und Ausscheidung von russförmigem Kohlenstoff. War der Kork recht fest eingesetzt und der Glascylinder nicht sehr stark, so wird letzterer durch die Explosion vollständig zertrümmert.

δ). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Methans oder Sumpfgases im allgemeinen.

Frage 268. Was kann man über die Verwertung und Entdeckung des Methans oder Sumpfgases im allgemeinen aussagen?

Antwort. Ueber die Verwertung und Entdeckung des Methans oder Sumpfgases (CH_4) kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

1). Als reines Gas wird das Methan oder Sumpfgas nur zu wissenschaftlichen Zwecken und zwar in geringen Mengen angewendet, während es als wesentlicher Bestandteil des Leuchtgases, in welchem es 30—50 % ausmacht, in grossen Mengen verwertet wird.

2). Das Methan oder Sumpfgas wurde als brennbare, der Erde an vielen Stellen entweichende Luft bereits von *Plinius* [1]) erwähnt. Untersucht wurde das Methan als Sumpfluft (Sumpfgas) 1776—1778 zuerst von *Volta* [2]).

[1]) Siehe Erkl. 856.
[2]) „ „ 857.

Erkl. 856. *Gajus Plinius Secundus* (major, der Aeltere), geb. 23 n. Chr. in Como, war ein gelehrter Römer. In den Jahren 45—52 diente er als Befehlshaber bei der römischen Reiterei in Germanien und bekleidete unter Nero, Vespasian und Titus hohe Civil- und Militärämter. Er kam 79 n. Chr. beim Ausbruch des Vesuvs ums Leben. Von ihm wurde die „Historia naturalis“ (37 Bücher) geschrieben und 77 herausgegeben.

Erkl. 857. Der berühmte Physiker Graf *Alexander Volta*, geb. 18. Februar 1745 zu Como, war Professor, 1774 in Como und 1779 in Pavia, unter Napoleon I. Senator des Königreichs Italien und 1815 Direktor der philosophischen Fakultät in Padua. Er starb am 5. März 1827 in seiner Vaterstadt Como. Er ist der Erfinder des Elektrophors, des Elektroskops, des Galvanismus, des Kondensators etc.

---

b). Ueber das Aethylen oder ölbildende Gas (Elayl).

Formel = C_2H_4 oder $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ Molekulargewicht = 28.

α). Ueber das Vorkommen des Aethylens im allgemeinen.

Frage 269. Wo findet sich hauptsächlich das Aethylen oder Elayl?

Antwort. Das Aethylen oder Elayl [C_2H_4] [1]) findet sich hauptsächlich als Bestandteil der in den Kohlengruben vorkommenden, natürlichen Gasgemenge,

[1]) Siehe Erkl. 858.

Erkl. 858. Das Aethylen führt die verschiedensten Namen, wie unter andern die folgenden: Aethen, Aetherin, Aceten, Vinylwasserstoff, Carbyl, Vine, schwerer Kohlenwasserstoff

u. s. w. Der Name Elaÿl (ölbildendes Gas) ist von dem griech. „ἔλαιον“ (élaion) = Oel abgeleitet.

ferner in den Gasen der trockenen Destillation der Fette, Harze, des Holzes, der Steinkohle etc., und so besonders im Leuchtgas; wie denn auch das Leuchten der Kerzen-, Oellampen- und Gasflammen zum grossen Teil von der Gegenwart des Aethylens abhängig ist.

β). Ueber die Darstellung des Aethylens oder Elayls im allgemeinen.

Frage 270. Worin besteht die gebräuchlichste und bequemste Methode der Aethylendarstellung im allgemeinen und wie kann man dieselbe ausführen?

Antwort. Die gebräuchlichste und bequemste Methode der Aethylendarstellung besteht darin, dass man Schwefelsäure (H_2SO_4) oder Borsäureanhydrid (B_2O_3) auf Aethylalkohol (C_2H_6O [Weingeist]) einwirken lässt.

Dasselbe kann man auf zweierlei Weise ausführen, nämlich:

a). durch Einleiten von Alkoholdämpfen in erhitzte, verdünnte Schwefelsäure (siehe Experiment 136) und

b). durch direktes Erwärmen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure oder Borsäureanhydrid mit Alkohol (siehe Experiment 137).

1). Aethylendarstellung durch Einleiten von Alkoholdämpfen in erhitzte, verdünnte Schwefelsäure.

Experiment 136. Man verbinde, wie in der Figur 176 dargestellt ist, durch Leitungsröhren einen kleinen Glaskolben a mit einem ca. 1 Liter haltenden zweiten Kolben b und letzteren mit den untereinander verbundenen Woulfschen Flaschen c, d, e und f. Von den mit Sicherheitsröhren versehenen Woulfschen Flaschen ist c leer; d enthält etwas konzentrierte Schwefelsäure, während e und f zur Hälfte mit Natriumlauge gefüllt sind. Auf dem letzten Tubulus der Flasche f befindet sich noch eine bajonettförmig gebogene Ausströmungsröhre g, auf welcher ein Gasbrenner mittels Gummischlauch befestigt ist.

Den Glaskolben b, durch dessen Kork das Thermometer t eingelassen ist, fülle man $^1/_3$ voll mit einer Mischung von 300 Gramm konzentrierter Schwefelsäure (ca. 160 kcm) und 90 Gramm Wasser und den mit einer Trichterröhre versehenen Glaskolben a mit ca. 30—40 Gramm starkem Alkohol. Man erhitze nun zunächst die verdünnte Schwefelsäure in dem Glaskolben b, deren Siede-

Erkl. 859. Bei der Aethylendarstellung in nebenstehendem Experiment 136 durch Einleiten von Alkoholdämpfen in erhitzte Schwefelsäure ist zu starkes Kochen des Alkohols zu vermeiden, indem die Reaktion sonst zu stürmisch wird. Sind daher genügende Mengen Alkoholdämpfe zur Schwefelsäure übergetreten, so unterbreche man die Erhitzung des Alkohols nach einiger Zeit und zwar so lange, als die Aethylengasentwickelung noch fortdauert.

Erkl. 860. Das Wort „isoliert" kommt von dem italien. „isolāre" (franz. „isoler") und heisst: abgesondert, freigestellt, von andern Stoffen befreit oder losgetrennt.

Erkl. 861. Da die konzentrierte Schwefelsäure wesentliche Mengen Aethylengas absorbiert, so fülle man bei dem Experiment 136 in die Waschflasche d, siehe Figur 176, nur wenig Schwefelsäure.

punkt zwischen 160—165° liegt, achte aber darauf, dass die Temperatur der Flüssigkeit, bezw. des in dieselbe ragenden Thermometers t 170° nicht übersteigt, und bringe alsdann auch den Alkohol in dem Glaskolben a zum Kochen[1]). Es strömen dann die entwickelten Alkoholdämpfe aus a in die erhitzte Schwefelsäure in b, so dass eine innige Berührung beider Verbindungen miteinander stattfindet. Die Schwefelsäure bewirkt infolgedessen in den Aethylalkoholmolekulen eine Abspaltung von gerade soviel Sauerstoff- und Wasserstoffatomen, als zur Wasserbildung erforderlich sind, d. h.: Der Aethylalkohol wird durch die Schwefelsäure in Aethylen und Wasser, wie folgt, zersetzt:

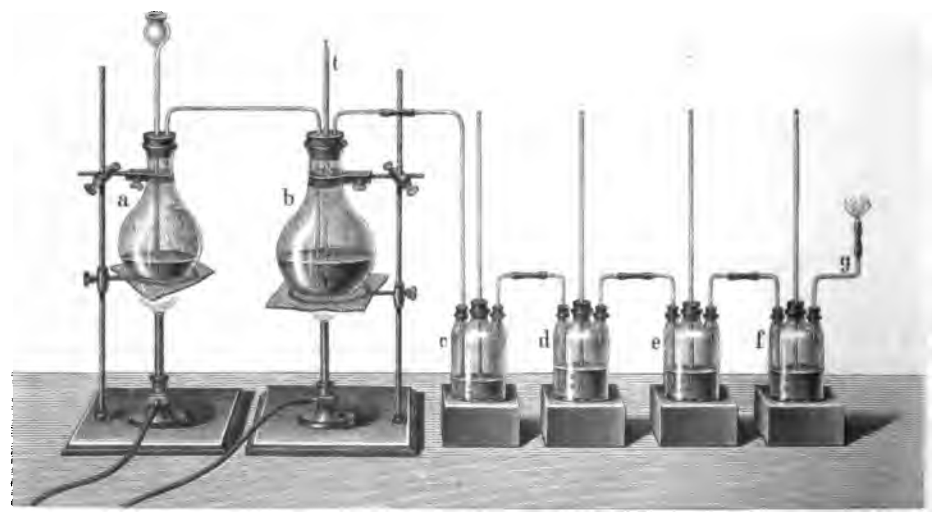
$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_6O} - (\underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}) = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das auf diese Weise aus den Alkoholmolekulen isolierte[2]) Aethylengas entweicht und wird auf dem Weg durch die Woulfschen Flaschen gereinigt, indem sich in c die gleichzeitig verdampfte Flüssigkeit sammelt, während in d der unzersetzt übergegangene Alkohol von der konzentrierten Schwefelsäure[3]) zurückgehalten bezw. zersetzt wird und in e und f andere Zersetzungsprodukte, wie Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid (SO_2 u. CO_2) absorbiert werden, und schliesslich aus der Röhre g reines Aethylen entweicht und aufgefangen, oder, wie in der Fig. 176 dargestellt ist, angezündet werden kann.

---

[1]) Siehe Erkl. 859.
[2]) „ „ 860.
[3]) „ „ 861.

Figur 176.



2). Aethylendarstellung durch direktes Erwärmen eines Gemisches aus konzentrierter Schwefelsäure mit Alkohol.

Experiment 137. Man mische in dem ca. 1 Liter fassenden Glaskolben C, siehe Figur 177, 280 Gramm (130 kcm) konzentrierte Schwefelsäure mit 30 Gramm 80prozentigem Weingeist unter der Vorsicht, dass man den Glaskolben durch Umschwenken in kaltem Wasser beständig kühlt und die Schwefelsäure in dünnem Strahl zu dem Alkohol einfliessen lässt. Zu dieser Mischung schütte man dann soviel reinen Quarzsand[1]), ca. 150 Gramm, dass ein breiähnliches Gemenge entsteht, und verbinde hierauf die Natriumhydratlösung (Natronlauge) enthaltende Waschflasche A einerseits durch die Leitungsröhre R mit dem Glaskolben C und andererseits durch die Röhre r mit dem in der pneumatischen Wanne W stehenden Auffangcylinder N. Die Woulfsche Flasche A versehe man mit der Sicherheitsröhre s und den Glaskolben C mit der durch eingegossene konzentrierte Schwefelsäure verschlossenen Sicherheitsröhre S. Man bringe dann den Entwickler C, welchen man zur Vorsicht in eine mit Sand gefüllte Blechschale gestellt hat, auf den Ofen O und erwärme vorsichtig und allmählich. Lässt man dann die ersten lufthaltigen Gasmengen entweichen, so erhält man ziemlich reines Aethylen[2]).

[1]) Siehe Erkl. 862. [2]) Siehe Erkl. 863.

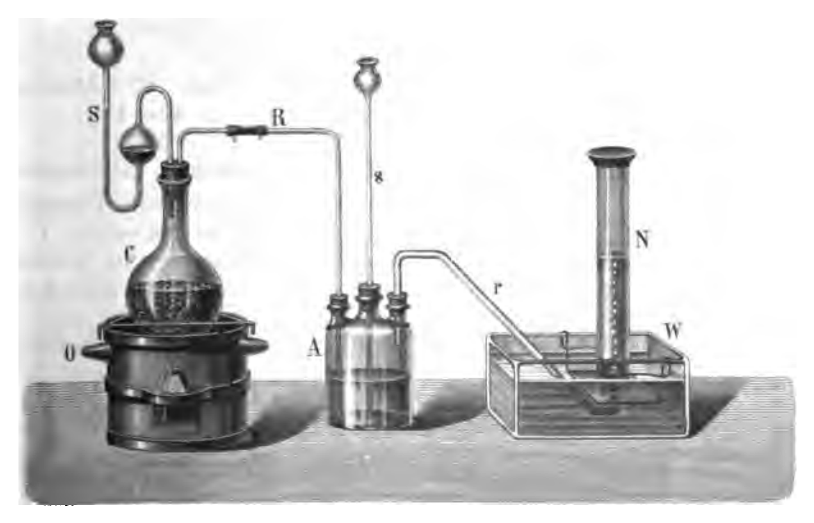
Erkl. 862. Der Zusatz von Sand zu dem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol darf bei dem Experiment 137 nicht versäumt werden, da es sonst nicht gelingt, das Gemisch ohne fortwährendes Ueberschäumen auf die zur Aethylenentwickelung erforderliche Temperatur zu erhitzen.

Erkl. 863. Bei der Anwendung von zerriebenem Borsäureanhydrid (B_2O_3) zur Aethylengewinnung an Stelle von Schwefelsäure genügen auf 30 Gramm Alkohol 50 Gramm Borsäureanhydrid. Es ist dann selbstredend ein Sandzusatz nicht mehr erforderlich. Das bei der Alkoholzersetzung gebildete Wasser wird von einem Teil des Borsäureanhydrids gebunden, wodurch Borsäure entsteht:

$$\underset{\text{Borsäure-anhydrid}}{B_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{2\,B(OH)_3}$$



Figur 177.



γ). Ueber die Eigenschaften des Aethylens im allgemeinen.

Frage 271. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften des Aethylens?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Aethylens (C_2H_4), welches aus 85,71 % Kohlenstoff und 14,29 % Wasserstoff besteht, sind unter andern folgende:

1). Das Aethylen ist ein farbloses, unangenehm brenzlich riechendes Gas, welches bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 0° ein Volumengewicht von 14 auf Wasserstoff = 1 und von 0,9674 auf atmosphärische Luft = 1 bezogen hat und von welchem 1 Liter = 1,251 Gramm wiegt. Es kann die Atmung nicht unterhalten und wirkt giftig, lässt sich aber leicht entzünden und verbrennt mit hellleuchtender Flamme [1]) zu Wasser und Kohlensäureanhydrid:

$$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

Aethylen Sauerstoff Wasser Kohlensäureanhydrid

(Siehe Experiment 138.)

Die Verbrennung des Aethylens erfolgt aber unter Explosion, wenn ein Volumen desselben mit 15 Volumen atmosphärischer Luft oder 3 Volumen Sauerstoff gemischt ist; die Verpuffung tritt alsdann bei der Sauerstoffmischung besonders heftig ein [2]).

2). Das Aethylengas löst sich wenig in Wasser, mehr jedoch in Alkohol [3]) und konzentrierter Schwefelsäure etc. [4]). Es lässt sich

bei 10° Celsius unter einem Druck von 60 Atmosphären
„ 0° „ „ „ „ „ 42—43 „
„ —75° „ „ „ „ „ 5—6 „ und
„ —102° „ „ dem gewöhnlichen Atmosphärendruck

zu einer hellen farblosen Flüssigkeit kondensieren, welche bei — 105° C. siedet [5]) und beim Verdampfen im luftverdünnten Raum eine Temperaturerniedrigung bis zu — 130° C. bewirkt [6]).

3). Durch Einwirkung von Rotglut wird das Aethylen in Methan und Kohlenstoff und in der Weissglühhitze in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt:

[1]) Siehe Erkl. 864.
[2]) „ „ 865.
[3]) „ „ 866.
[4]) Siehe Erkl. 867a.
[5]) „ „ 867b.
[6]) „ „ 868a.

Erkl. 864. Das Aethylen ist zu 5—25 % im Leuchtgas enthalten und bildet einen wesentlichen Bestandteil desselben, indem es ihm besonders die Leuchtkraft gibt. Es scheiden sich nämlich bei der Verbrennung des Leuchtgases aus dem Aethylen äusserst feine Kohlenteilchen aus, welche glühend werden und dadurch leuchten.

Erkl. 865. Die explosive Eigenschaft eines Aethylen-Sauerstoffgasgemenges kann man, wie im Experiment 44 angegeben und durch die Figuren 56—58 dargestellt ist, veranschaulichen.

Erkl. 866. Die Löslichkeit des Aethylengases in Wasser und Alkohol ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Unter einem Barometerdruck von 760 mm löst 1 Volumen

bei einer Temperatur von:	=	Wasser:	=	Alkohol:
		Volumen		Aethylengas:
0° C.	=	0,2568	=	3,5950
4° „	=	0,2227	=	3,3750
10° „	=	0,1837	=	3,0859
15° „	=	0,1615	=	2,8825
20° „	=	0,1488	=	2,7131

Erkl. 867a. Da Aethylen (C_2H_4) von konzentrierter Schwefelsäure in reichlichen Mengen absorbiert wird, was beim Methan (CH_4) nicht der Fall ist, so benutzt man die konzentrierte Schwefelsäure auch dazu, um Aethylen von Methan zu trennen.

Erkl. 867b. *K. Olszewski* hat gefunden, dass verflüssigtes Aethylen bei der Siedetemperatur des flüssigen (verdunstenden) Sauerstoffs, also bei — 181,4° Celsius zu einer weissen kristallinischen und etwas durchscheinenden Masse erstarrt, welche bei — 169° schmilzt (siehe Erkl. 868b).

Erkl. 868a. Als *Olszewski* unter Anwendung von kondensiertem Aethylen feststellte, dass verflüssigtes Ozon bei —109° bis —106° siedet (dasselbe bleibt bei —181,4° noch flüssig), beobachtete er, dass flüssiges Ozon in Berührung mit Aethylengas äusserst heftig explodiert.

Erkl. 868b. Die Eigenschaft des Aethylens, beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand eine grosse Kälte zu erzeugen, benutzte *Wroblewsky* bei der Verflüssigung von Sauerstoff und Stickstoff.

Erkl. 869. Das Aethylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$) wird in der Medizin unter den Namen Aethylenum chloratum, Liquor hollandicus (Oel der holländischen Chemiker), Elaylchlorür etc. zur Erzeugung örtlicher Gefühllosigkeit etc. angewendet (siehe auch Antw. der Frage 275).

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} = \underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C}$$

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2\,C}$$

(Siehe Experiment 139.)

4). Wird das Aethylen mit einem gleichen Volumen Chlor vermischt und bleibt dann längere Zeit sich selbst überlassen, so entsteht aus diesem Gemisch von Aethylen und Chlor eine flüchtige, ölartige und ätherisch riechende Flüssigkeit, d. i. Aethylenchlorid [1]),

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2}$$

dem es auch den Namen „ölbildendes Gas“ zu verdanken hat. Seine Mischung mit Chlor lässt sich entzünden und verbrennt mit rötlicher Flamme unter starker Russabscheidung zu Chlorwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4\,HCl} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 869.

Frage 272. Auf welche Weise kann man die Brennbarkeit des Aethylens experimentell veranschaulichen?

Figur 178.



Antwort. Die Brennbarkeit des Aethylens (C_2H_4) kann man ausser wie in dem Experiment 136 erwähnt und durch die Figur 176 dargestellt ist, auch noch auf folgende Weise experimentell veranschaulichen:

Experiment 138. Man fülle einen Glascylinder mit Aethylen, entzünde dasselbe mit einer Flamme und treibe dann das Gas, wie in der Figur 178 dargestellt ist, durch rasches Eingiessen von Wasser heraus. Es verbrennt dann das Gas infolge genügenden Zutritts der atmosphärischen Luft mit grosser Flamme.

Frage 273. Wie kann man verfahren, um zu zeigen, dass Aethylen durch Glühhitze zerlegt wird?

Antwort. Um zu zeigen, dass Aethylen (C_2H_4) durch Glühhitze zerlegt

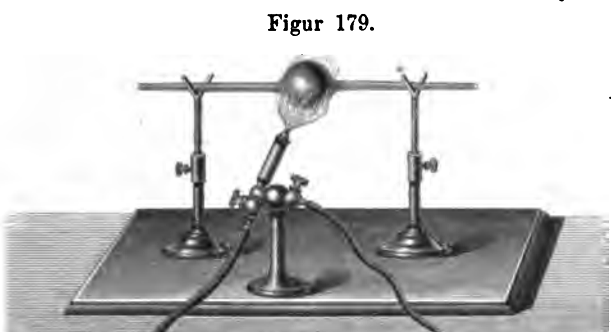
wird, kann man auf folgende Weise verfahren:

Experiment 139. Man verbinde mit einem Aethylenentwickler an der letzten, Natriumhydratlösung enthaltenden Waschflasche einen Chlorcalciumtrockenturm und mit diesem die durch die Figur 179 dargestellte Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glas[1]). Hierauf lässt man einige Zeit Aethylengas aus dem Apparat entweichen, damit die atmosphärische Luft aus demselben vollständig verdrängt wird, und verlangsamt dann den Gasstrom. Erhitzt man jetzt mittels einer kräftigen Gebläseflamme die Kugelröhre zur Hellrotglut, so beschlägt sich schon nach wenigen Sekunden das Innere der Glaskugel mit einer dünnen spiegelnden Schicht von schwarzer Gaskohle, die von Kohlenstoff herrührt, welcher sich bei der infolge Hitzeeinwirkung eingetretenen Aethylenzersetzung ausgeschieden hat.

Lässt man die genügend erhitzte Glaskugel einen ziemlich schwachen Aethylengasstrom passieren und versieht man dann das Ende der Kugelröhre mit einem recht fein gebohrten Metallverschluss, so kann man das austretende Gas entzünden und beobachten, dass es mit bedeutend geringerer Leuchtkraft brennt[2]).

[1]) Siehe Erkl. 870.
[2]) „ „ 871.

Figur 179.



Erkl. 870. Da auch eine aus schwer schmelzbarem Glas hergestellte Kugel bei intensiverem Erhitzen weich wird, so achte man bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 139 darauf, dass dieselbe richtig gestützt ist.

Erkl. 871. Man kann das Aethylengas fast vollkommen in seine Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzen, wenn man das Gas durch eine, bis zur Weissglut erhitzte Porzellanröhre leitet. Lässt man dann das entstehende gasförmige Zersetzungsprodukt des Aethylens aus einer feinen Lötrohrspitze austreten, so brennt es beim Entzünden ähnlich wie Wasserstoff mit wenig leuchtender Flamme.

δ). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Aethylens im allgemeinen.

Frage 274. Worin besteht die hauptsächlichste Verwertung des Aetylens?

Antwort. Die hauptsächlichste Verwertung des Aethylens (C_2H_4) besteht in seiner Anwendung als wesentlicher Bestandteil des Leuchtgases, dessen Lichteffekt überwiegend von der Menge des Aethylens abhängig ist[1]).

[1]) Siehe Erkl. 872.

Erkl. 872. Man hatte in Frankreich versucht, aus Aethylen Alkohol zu gewinnen, indem man durch Einleiten von Aethylen (C_2H_4) in konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) Aethylschwefelsäure ($C_2H_6SO_4$) darstellen wollte, welche beim Verdünnen infolge Wasseraufnahme alsdann in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt.

Frage 275. Welche geschichtlichen Ueberlieferungen sind in bezug auf die Entdeckung des Aethylens erwähnenswert?

Antwort. In bezug auf die Entdeckung des Aethylens (C_2H_4) sind unter andern folgende geschichtliche Ueberlieferungen erwähnenswert:

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

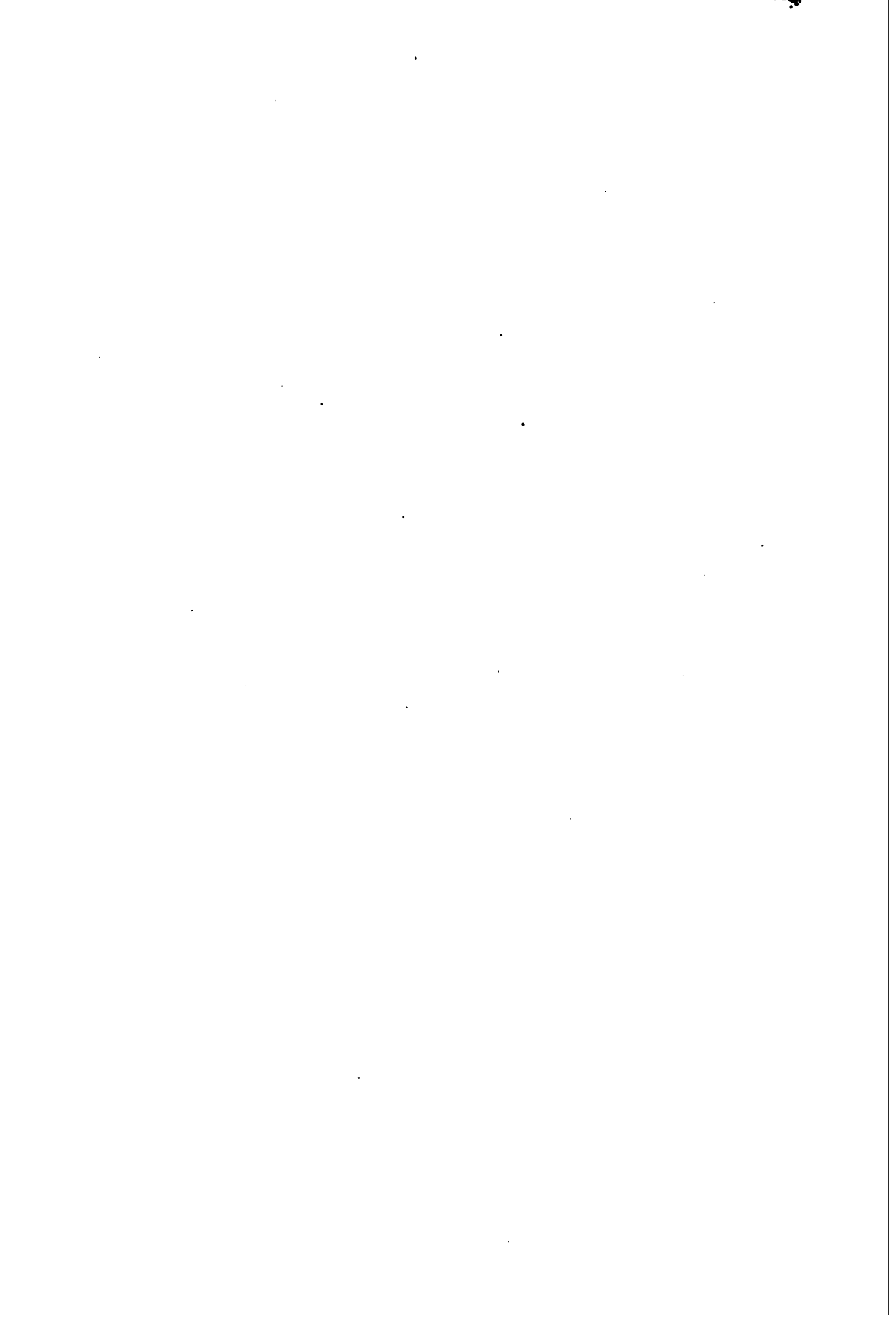

Das vollständige

Inhaltsverzeichnis
der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

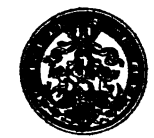
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

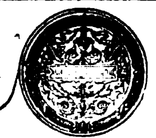


358. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 348. — Seite 305—320.
Mit 8 Figuren.





Vollständig gelöste

Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 348. — Seite 305—320. Mit 8 Figuren.

Inhalt:

Ueber die Verwertung und Entdeckung des Aethylens (Schluss). — Ueber die Bildung, Darstellung, Eigenschaften, Verwertung und Entdeckung des Acetylens im allgemeinen. — Ueber das Leuchtgas. — Ueber die Darstellung, Eigenschaften, Verwertung und Entdeckung des Leuchtgases im allgemeinen.

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie**, des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues**, des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust**, Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer**, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Die erste Beobachtung, dass aus Weingeist und Vitriolöl (konzentrierte Schwefelsäure) ein brennbares Gas entstehe, soll 1669 von *Becher*[1]) und 1779 von *Ingenhouss* gemacht worden sein.

Eine genauere Untersuchung des auf diese Weise gewonnenen Gases haben die vier holländischen Chemiker[2]) *Deimann*, *Troostwyk*, *Bondt* und *Lauwerenburgh* ausgeführt. Hierbei haben dieselben auch gefunden, dass dieses Gas mit Chlor eine ölähnliche Verbindung bildet, weshalb sie es denn auch „ölbildendes Gas" (Elayl) nannten.

[1]) Siehe Erkl. 206.
[2]) „ „ 869.

c). Ueber das Acetylen.

Formel = C_2H_2 oder $\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix}$ Molekulargewicht = 26.

α). Ueber die Bildung und Darstellung des Acetylens im allgemeinen.

Frage 276. Was kann man über die Bildung und Darstellung des Acetylens im allgemeinen aussagen?

Erkl. 873. Das Acetylen (C_2H_2), von welchem bis jetzt ein Vorkommen in der Natur noch nirgends nachgewiesen werden konnte, führt noch die Namen Aethin, Klumegas u. a. m.

Erkl. 874. Man kann Acetylen aus Leuchtgas in der Weise gewinnen, dass man an einer Gaslampe (einem sogen. Bunsenschen Brenner) die Flamme zurückschlagen und an der unteren Oeffnung fortbrennen lässt.

Erkl. 875. Die Acetylendarstellung durch Zersetzung von Aethylendibromür ($C_2H_4Br_2$) mittels alkoholischer Kaliumhydratlösung (KOH) kann man mit dem durch die Fig. 176 dargestellten Apparat ausführen. Man verdampft in dem Glaskolben a das Aethylendibromür und leitet die Dämpfe in die erhitzte alkoholische Kaliumhydratlösung, welche sich in dem Glaskolben b befindet. Die chemische Umsetzung findet dann in folgender Weise statt:

$$\underset{\text{Aethylendibromür}}{\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}} + \underset{\text{Kaliumhydrat}}{2\,KOH} = \underset{\text{Acetylen}}{\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix}} + \underset{\text{Bromkalium (Kaliumbromid)}}{2\,KBr} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Antwort. Ueber die Bildung des Acetylens (C_2H_2) kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Das Acetylen [1]) ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher durch direkte Vereinigung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff bis jetzt dargestellt werden konnte (siehe Experiment 140).

Es bildet sich ausserdem aus Aether, Alkohol, Aethylen und andern kohlen- und wasserstoffhaltigen Körpern, wenn dieselben einer hohen Temperatur ausgesetzt werden. Das Acetylen findet sich daher in wechselnden Mengen ziemlich allgemein in den Gasen der trockenen Destillation organischer Stoffe, so im Leuchtgas, aus welchem es sich auch bei mangelhafter Verbrennung in reichlichem Mass bildet [2]).

Als reines Acetylen (C_2H_2) wird es in der Regel durch Zersetzung von

[1]) Siehe Erkl. 873.
[2]) „ „ 874.

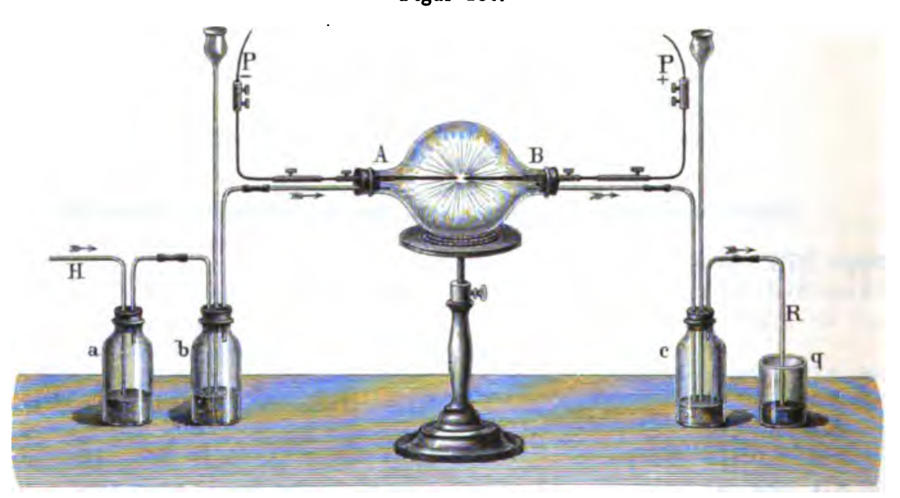
Aethylendibromür ($C_2H_4Br_2$) mit alkoholischer Kaliumhydratlösung dargestellt[1]).

[1]) Siehe Erkl. 875.

Frage 277. Wie kann man verfahren, um experimentell zu bestätigen, dass sich der Kohlenwasserstoff Acetylen durch direkte Vereinigung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar mit Hilfe der Elektricität darstellen lässt?

Antwort. Um experimentell zu bestätigen, dass sich der Kohlenwasserstoff Acetylen (C_2H_2) durch direkte Vereinigung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar mit Hilfe der Elektricität darstellen lässt, kann man wie folgt verfahren:

Figur 180.



Experiment 140. Man verwendet hierzu einen von *Berthelot* angegebenen Apparat, siehe Figur 180. Derselbe besteht aus dem auf einem Träger ruhenden Kugelgefäss AB, dessen beide Oeffnungen mit durchbohrten Korken verschlossen sind, durch welche zwei verstellbare Kohlenstifte als Polenden einer elektrischen Batterie und zwei Glasröhren zum Leiten von Gas durch das Kugelgefäss AB eingeführt sind. Die Gasleitungsröhren stehen auf beiden Seiten mit den, etwas konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Flaschen a, b und c in Verbindung, von welchen die Flaschen b und c mit Sicherheitsröhren versehen sind. Die Ausströmungsröhre R ist ausserdem in dem Gefäss q durch etwas Quecksilber von der atmosphärischen Luft abgesperrt.

Erkl. 876. Das in nebenstehendem Experiment 140 durch die Wirkung der Elektricität aus Kohlenstoff der glühenden Kohlenstifte und dem dieselben umgebenden Wasserstoff synthetisch gebildete Acetylen kann man von dem beigemischten Wasserstoff auf folgende Weise trennen:

Man fülle zur Vermeidung des Zurückdiffundierens von Ammoniakgas in das Kugelgefäss AB, siehe Figur 180, an Stelle der konzentrierten Schwefelsäure in die Flasche c so viel konzentrierte Natriumhydratlösung, als gerade hinreicht, um die Leitungs- und Sicherheitsröhren unten zu verschliessen, und führe dann die Ausströmungsröhre R in eine konzentrierte Lösung von Kupferchlorür-Ammoniak (siehe Erkl. 877). Es absorbiert dann letztere das in dem Gasgemenge enthaltene Acetylen unter Bildung eines rotbraunen, aber in trockenem Zustand sehr explosiven Niederschlags von Di-

acetylencuprosoxyd, während das nicht verbundene Wasserstoffgas entweicht:

$$2C_2H_2 + 2Cu_2Cl_2(NH_3)_2 + H_2O = 4NH_4Cl + C_4H_2Cu_4O$$

Acetylen, Kupferchlorür-Ammoniak, Wasser, Chlorammonium, Diacetylencuprosoxyd

Uebergiesst man dann das Diacetylencuprosoxyd mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so zersetzt sich dasselbe wieder in Kupferchlorür und reines Acetylen, welch letzteres entweicht und aufgefangen werden kann:

$$C_4H_2Cu_4O + 4HCl = 2C_2H_2 + 2Cu_2Cl_2 + H_2O$$

Diacetylencuprosoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Acetylen, Kupferchlorür, Wasser

Erkl. 877. Die Kupferchlorür-Ammoniaklösung erhält man, wenn man Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) in Ammoniakflüssigkeit auflöst.

Leitet man nun aus einem Wasserstoffgasometer (oder Entwickler) mittels der Röhre H Wasserstoff, welcher von der konzentrierten Schwefelsäure der Flaschen a und b vollkommen getrocknet wird, durch die Glaskugel AB, und lässt man dann, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist, in der Wasserstoffatmosphäre der Glaskugel AB den elektrischen Lichtbogen zwischen den Kohlenspitzen überspringen, indem man die letzteren mittels Polschrauben mit den Leitungsdrähten —P und +P einer starken galvanischen Batterie verbindet, so entweicht aus der Röhre R mit überschüssigem Wasserstoff vermischtes Acetylen[1]), welches sich in dem Kugelgefäss AB aus Kohlenstoff der Elektroden und zugeführtem Wasserstoff infolge Wirkung der Elektricität gebildet hat und an dem eigentümlichen, leuchtgasähnlichen Geruch leicht erkannt wird.

[1]) Siehe Erkl. 876.

β). Ueber die Eigenschaften des Acetylens im allgemeinen.

Frage 278. Durch welche Eigenschaften wird das Acetylen im allgemeinen charakterisiert?

Antwort. Das Acetylen (C_2H_2), welches aus 92,31 % Kohlenstoff und 7,69 % Wasserstoff besteht, wird im allgemeinen durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

1). Es ist ein farbloses, unangenehm widerlich, dem Leuchtgas ähnlich riechendes, giftiges Gas und hat bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 0° ein spez. Gewicht von 13 auf Wasserstoff = 1 und von 0,9200 auf atmosphärische Luft = 1 bezogen. Ein Liter Acetylen wiegt 1,1650 Gramm. Von Säuren, Alkalien und Wasser wird es mehr oder weniger absorbiert (Wasser von 15° löst sein gleiches Volumen) und lässt sich durch starken Druck in den flüssigen Aggregatzustand überführen[1]).

2). Das Acetylen ist leicht entzündbar und verbrennt ohne zu explodieren und unter starker Russabscheidung mit leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Durch gelinde Wärme

[1]) Siehe Erkl. 878.

Erkl. 878. Das Acetylen verdichtet sich zu einer hellen, farblosen Flüssigkeit:

Bei einer Temperatur von:		Unter einem Druck von:
+ 1° Cels.	=	48 Atmosphären
+ 10° „	=	63 „
+ 31° „	=	103 „

Erkl. 879. Der vollständige und augenblickliche Zerfall des Acetylens (C_2H_2) in seine Bestandteile Kohlenstoff und Wasserstoff durch einen starken Stoss bezw. eine starke und plötzliche Erschütterung lässt sich bewirken, wenn man z. B. in einem starkwandigen und mit Acetylen gefüllten Glascylinder mittels geeigneter, sicherer Vorrichtung circa 0,1 Gramm Knallquecksilber explodieren lässt. Das Acetylen zersetzt sich dann

unter heftiger Explosion und Feuerschein, indem die in einem kurzen Zeitraum entwickelte Wärmemenge so gross ist, dass sie die Temperatur der Bestandteile des Acetylens auf 3000° zu steigern vermag (siehe Antwort der Frage 117, Absatz 6).

Erkl. 880. Da das Leuchtgas stets Acetylen enthält, so erscheint es nicht ratsam, kupferne Leitungsröhren zu verwenden, indem sich in denselben mit der Zeit die durch Stoss, Schlag oder sonstige starke Erschütterung explodierende Acetylen-Kupfer-Verbindung, d. i. Diacetylencuprosoxyd ($C_4H_2Cu_4O$) in solchen Mengen bilden kann, dass dieselben zu einer Gasentzündung oder Explosion ausreichen.

Erkl. 881. Das Acetylen (C_2H_2) erzeugt auch in einer stark ammoniakalischen Silbernitratlösung einen im trockenen Zustand durch Stoss oder Erhitzung ausserordentlich heftig explodierenden weissen Niederschlag von Diacetylenargentosoxyd ($C_4H_2Ag_4O$), welcher analog der Kupferverbindung mit Chlorwasserstoffsäure reines Acetylen liefert (s. Erkl. 876).

(400° Cels.) wird das Acetylen, infolge molekularer Verdichtung, in eine neue Verbindung, d. i. Benzol, übergeführt:

$$\underset{\text{3 Molekule Acetylen}}{C_2H_2 + C_2H_2 + C_2H_2} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6}$$

(Siehe Experiment 141.)

Bei der Einwirkung von stärkerer Hitze oder der Elektricität zersetzt sich das Acetylen ohne Explosion in seine Bestandteile Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese Zersetzung tritt aber unter heftiger Detonation und Feuerschein ein, wenn dieselbe durch einen starken Stoss oder eine heftige Erschütterung veranlasst wird [1]).

3). Mit Wasserstoff verbindet sich das Acetylen in der Wärme zu Aethylen ($C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$); mit Chlor schon bei Einwirkung des Sonnenlichts und zwar unter Ausscheidung von Kohlenstoff zu Chlorwasserstoffsäure oder andern Verbindungen.

4). Das Acetylen wird von Kupferchlorür-Ammoniaklösung [$Cu_2Cl_2(NH_3)_2$] unter Bildung eines sehr explosiven rotbraunen Niederschlags, d. i. Diacetylencuprosoxyd [$(C_2HCu_2)_2O$)] absorbiert, aus welchem es durch Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden werden kann [2]).

---

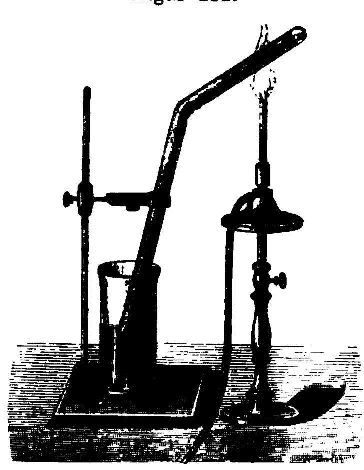
[1]) Siehe Erkl. 879.
[2]) „ die Erkl. 876, 880 u. 881.

Frage 279. Wie kann man experimentell ausführen, dass das Acetylen bei gelindem Erwärmen, ohne in seine Bestandteile zu zerfallen, in Benzol übergeht?

Antwort. Den Uebergang des Acetylens (C_2H_2) bei gelindem Erwärmen in Benzol (C_6H_6), ohne in seine Bestandteile zu zerfallen, kann man in folgender Weise experimentell ausführen:

Experiment 141. Man tauche, wie in der Figur 181 gezeigt ist, eine mit Acetylengas gefüllte, stumpfwinkelig gebogene und einseitig geschlossene Glasröhre mit dem offenen Schenkel in Quecksilber und erhitze dann allmählich mittels einer durch Absperren des Luftzugs russenden und daher weniger heissen Gasflamme das mit etwas Drahtnetz umwickelte, umgebogene, kürzere

Figur 181.



Ende auf etwa 400°. Das Quecksilber steigt dann, wenn man von Zeit zu Zeit etwas abkühlt, infolge eingetretener Kondensation des Acetylens zu Benzol immer höher in der Röhre und füllt dieselbe schliesslich vollständig aus. Man findet dann über dem Quecksilber in Form kleiner Tröpfchen eine dem angewendeten Acetylen entsprechende Menge Benzol, das sich durch Erhitzen des Acetylens aus demselben gebildet hat.

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Acetylens im allgemeinen.

Frage 280. Was kann man über die Verwertung und Entdeckung des Acetylens im allgemeinen aussagen?

Erkl. 882. Der französische Chemiker *Berthelot* hat auch das Acetylen zuerst im Jahr 1862 durch direkte Vereinigung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff mit Hilfe der Elektricität dargestellt (siehe Experiment 140).

Antwort. Ueber die Verwertung und Entdeckung des Acetylens (C_2H_2) kann man im allgemeinen folgendes aussagen:

Das Acetylen (C_2H_2) findet in der Technik eine nennenswerte Verwertung nicht. Zur Darstellung von Explosivstoffen wird es schon aus dem Grunde kaum angewendet, weil zu diesem Zweck geeignetere und leichter darzustellende Stoffe vorhanden sind. Auch im Leuchtgas spielt es keine besondere Rolle und wird seine Bildung bei dessen Darstellung auch nicht beabsichtigt. Das Acetylen dient daher ausschliesslich wissenschaftlichen Zwecken und dann noch meist nur in unerheblichen Mengen.

Das Acetylen wurde 1860 zuerst von *Davy* entdeckt und später von *Berthelot* genauer untersucht (siehe Erkl. 882).

15). Ueber das Leuchtgas.

Frage 281. Was versteht man unter Leuchtgas im allgemeinen und welche Arten unterscheidet man bei demselben?

Antwort. Unter Leuchtgas versteht man im allgemeinen ein durch trockene Destillation von kohlen- und

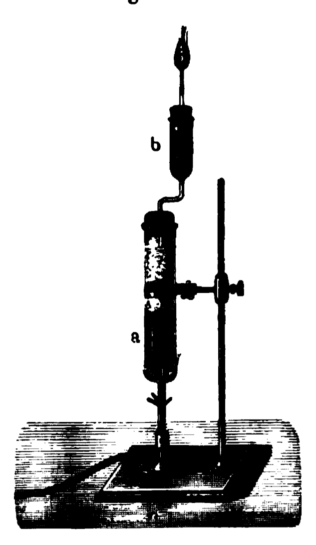
wasserstoffreichen Körpern erhaltenes Gasgemenge, welches die Fähigkeit besitzt, angezündet mit leuchtender Flamme zu verbrennen.

Je nach dem Material, welches zur Leuchtgasgewinnung verwendet wird, unterscheidet man Steinkohlengas, Holzgas, Torfgas, Harzgas, Oel- oder Petroleumgas.

a). Ueber die Darstellung des Leuchtgases im allgemeinen.

Frage 282. Mittels welchen Versuchs kann man zeigen, dass sich beim Erhitzen von Steinkohlen oder Holz ein brennbares Gas, d. i. Leuchtgas, entwickelt?

Figur 182.



Erkl. 883. In dem Fall, wo sich bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 142 in der Röhre b mehr Teer und Wasser verdichten, als das Chlorcalcium und Kalkhydrat aufzusaugen vermögen, neige man zur Vermeidung des Zurückfliessens den Apparat derart wagerecht, dass die Flüssigkeit in dem weiteren Teil der Röhre b stehen bleibt.

Antwort. Dass sich beim Erhitzen von Steinkohlen oder Holz ein brennbares Gas, d. i. Leuchtgas, entwickelt, kann man mittels des folgenden einfachen Versuchs zeigen:

Experiment 142. Man fülle einen aus schwerschmelzbarem Glas hergestellten Reagenscylinder a, siehe Figur 182, etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ voll mit grobgestossener Steinkohle (Backkohle) oder groben Sägespänen und verschliesse denselben mit einem durchbohrten Kork, durch welchen eine bajonettförmig gebogene und mit einer Ausströmungsröhre versehene Trockenröhre b geführt ist.

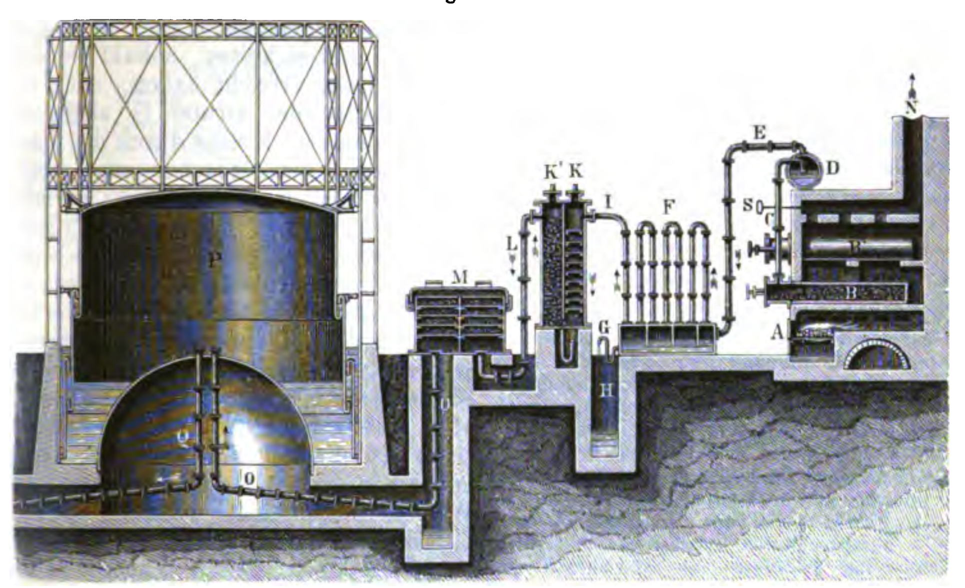
Erwärmt man nun mittels einer Gaslampe den Glascylinder zuerst gelinde und dann allmählich stärker, so entwickeln sich aus der Steinkohle bezw. den Sägespänen reichlich Gase, von denen sich hauptsächlich die Teer- und Wasserdämpfe in der Trockenröhre kondensieren[1]), während der übrige und grössere Teil aus der Ausströmungsröhre entweicht. Nähert man jetzt diesem Gas einen brennenden Span, so entzündet sich dasselbe und brennt mit leuchtender Flamme.

[1]) Siehe Erkl. 883.

Frage 283. Worin besteht das Wesentlichste der Einrichtung eines Apparats zur Leuchtgasbereitung im grossen?

Antwort. Das Wesentlichste der Einrichtung eines Apparats zur Leuchtgasbereitung im grossen besteht in folgendem:

Figur 183.



Erkl. 884. Der Kondensator F, welcher den Zweck hat, durch Temperaturherabminderung die Ausscheidung des Teers und anderer leicht kondensierbarer Produkte der trockenen Destillation aus dem Leuchtgas zu bewirken, muss, wenn er diesen Zweck erfüllen soll, in einem der freien Aussenluft leicht zugänglichen, kühlen Raum aufgestellt oder durch kaltes Wasser von aussen gekühlt werden.

Erkl. 885. Die Besetzung des Skrubbers mit fein durchlöcherten Blechen an Stelle von Koksstücken, siehe Fig. 183 KK', hat sich gut bewährt, indem das von Stufe zu Stufe in feinen Tropfen herunterfallende Wasser mit dem durchströmenden Gas in vielseitige Berührung kommt. Es saugt nämlich der Koks bei seiner Ueberrieselung eine grosse Wassermenge auf, so dass der Skrubbercylinder mit einem bedeutenderen Gewicht belastet wird, als bei der Besetzung mit gelochten Blechen. Ausserdem ist das Herausnehmen und Reinigen der Bleche leichter auszuführen als die Erneuerung der Koksfüllung.

Erkl. 886. Das in der Figur 183 dargestellte Gasometer P ist zur Ersparung von Wasser aus drei ineinandergeschachtelten Teilen zusammengesetzt, von denen nur der innerste oben geschlossen ist. Dieselben sind

In einem gemeinschaftlichen Feuerraum, der durch den Abzugskanal N, siehe Fig. 183, welcher mittels des Schiebers S abgeschlossen werden kann, mit einem Schornstein in Verbindung steht, sind bis zu sieben und mehr ◠ förmige oder ovale Retorten aus Eisen oder Thon eingemauert, siehe Figur 183 BB', und durch die Feuerung bei A beheizbar. Dieselben sind an den aus dem Mauerwerk hervorragenden und mit aufschraubbaren Verschlussplatten versehenen Teilen mit den aufsteigenden Röhren, siehe Fig. 183 C..., verbunden, welche durch die Wand eines weiten, wagerecht liegenden, grösseren Cylinders D, der sog. Vorlage oder „Hydraulik" gehen und in das in derselben befindliche Wasser eintauchen. Von der oberen Wandung der Hydraulik D führt eine Leitungsröhre E nach dem Verdichter oder Kondensator F [1]), der aus U förmigen, auf einem eisernen Sammelkasten aufgeschraubten Röhren zusammengesetzt ist. An der Decke des letzteren befinden sich Querwände, die in Wasser eintauchen und dadurch getrennte Abteilungen bilden. An der Seite des Kondensatorkastens ist eine

[1]) Siehe Erkl. 884.

oben mit abwärts gebogenen ⌉ und unten mit aufwärts gebogenen ⌊ hakenförmigen Rändern versehen, die beim Aufsteigen der einzelnen Gasometerteile ineinandergreifen und sich dann durch das an den unteren Rändern aufgeschöpfte Wasser an den Verbindungsstellen vollkommen luftdicht abschliessen.

Erkl. 887. Durch eine Reihe von Versuchen ist festgestellt, dass die Ausbeute an Leuchtgas erheblich zunimmt, wenn man dafür sorgt, dass das gebildete Gas möglichst schnell aus den erhitzten Retorten entfernt und der Druck in den letzteren möglichst vermindert wird.

Zu diesem Zweck schaltet man in vorteilhaft betriebenen Gasfabriken zwischen Skrubber und Reiniger noch eine Gaspumpe, einen sog. Exhaustor ein (von dem latein. „ex-haurio" = herausschöpfen, hinwegnehmen), mittels welcher das gebildete Gas fortwährend aus dem Skrubber heraus nach dem Reiniger hinübergepumpt wird.

Die Einschaltung eines Exhaustors in den Leuchtgasbereitungsapparat vermehrt nicht nur allein die Gasausbeute um 10—15 %, sondern auch ganz merklich die Güte des Gases. Es geht nämlich bei Rotglut ein Teil der wesentlichen Bestandteile des Leuchtgases, d. s. die kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, in kohlenstoffärmere und daher weniger Leuchtkraft besitzende Verbindungen über, wodurch gleichzeitig die dabei stattfindende Kohlenstoffausscheidung in den Retorten auch noch die lästige Graphitbildung vermehrt (siehe Experiment 139).

Ebenso entweichen, wenn das Gas nicht abgesaugt wird, erhebliche Mengen desselben aus den Retorten, indem sowohl diese selbst als auch die Lehmdichtungen infolge der Hitzeeinwirkung mehr und mehr porös und undicht werden.

ʅ förmig gebogene Ausflussröhre G in der Weise angebracht, dass in F kondensierte Flüssigkeiten, sobald sie eine gewisse Höhe erreicht haben, nach der Teerzisterne oder Grube H abfliessen. Der Kondensator F steht durch die Röhre I mit dem sogen. Wascher oder (engl.) Skrubber KK[1] in Verbindung. Derselbe ist ein circa 3—6 Meter hoher Cylinder oder Kasten, welcher durch eine Scheidewand in zwei Abteilungen geteilt ist, die nur am Boden miteinander in Verbindung stehen. Dieselben sind entweder mit einer Anzahl fein durchlöcherter Bleche (Siebbleche) versehen, siehe K, oder mit groben Koksstücken gefüllt, siehe K[1], die durch fortwährend bei K und K[1] in dünnen Strahlen einfliessendes Wasser durchrieselt werden, welches durch die U förmig gebogene Röhre am Skrubberboden abzieht[1]). Von der Skrubberabteilung K[1] führt das Rohr L nach dem Reiniger M. Derselbe ist ebenfalls durch eine Scheidewand derart in zwei Abteilungen getrennt, dass das Gas zuerst von unten nach oben, dann nach der zweiten Abteilung herüber und in dieser wieder abwärts strömt. In dem Reiniger M befinden sich eine Anzahl von Hürden aufgestellt, deren Boden aus siebartigem Geflecht gefertigt und mit der Reinigungsmasse belegt sind. Der Reiniger ist oben mit einem Rand versehen, in welchen der Deckel eingesetzt ist und durch eingegossenes Wasser dicht abgeschlossen wird. Die Röhre O leitet das gereinigte Gas nach dem Gasometer P[2]), von welchem es durch die Hauptröhrenleitung Q den Beleuchtungsstellen zugeführt wird[3]).

[1]) Siehe Erkl. 885.
[2]) „ „ 886.
[3]) „ „ 887.

Frage 284. In welcher Weise wird das Leuchtgas im allgemeinen fabrikmässig dargestellt?

Erkl. 888. Statt Steinkohle kann man auch Holz, Torf etc. anwenden. Letztere Materialien werden aber nur selten benutzt und erfordern auch eine etwas andere Einrichtung.

Antwort. Das Leuchtgas wird im allgemeinen mittels der in Antwort der Frage 283 beschriebenen Einrichtung auf folgende Weise fabrikmässig dargestellt:

Die Retorten $BB_1 \ldots$, siehe Fig. 183,

Erkl. 889. Sowohl die Ausbeute als auch die Güte eines Leuchtgases hängen von den zu seiner Darstellung verwendeten Kohlen ab.

Es liefern:

100 kg		kbm Gas
Oberschlesische Kohlen	=	282—290
Saarkohlen (Heinitz)	=	266—272
Westphälische Gaskohlen	=	278—283
Zwickauer Kohlen	=	247—252
Newcastle	=	241—330
Pelton main (Newcastle)	=	283—312
Cannel Wigan	=	269—409
Cannel Lesmahagow	=	274—326
Cannel Boghead	=	264—430

u. s. w.

In der Regel werden zur Erzielung eines den örtlichen Bedürfnissen entsprechenden Gases Mischungen verschiedener Kohlenarten verwendet.

Erkl. 890. Die Vergasung der Kohle kann nicht bis zur vollständigen Abtreibung aller flüchtigen Stoffe im Sinne eines chemischen Prozesses ausgedehnt werden, indem der Wert des Gases, welches noch nach einer fünfstündigen trockenen Destillation aus dem Koks erzielt werden könnte, den erforderlichen Aufwand an Zeit und Brennmaterial nicht decken würde, und dieses um so weniger, als auch die Leuchtkraft des Gases immer geringer wird.

Mittlere Gasausbeute:

Stunde der Destillation:		Vol.-Prozente des erhaltenen Gases:		Verhältnis der Leuchtkraft des Gases:
1	=	32	=	100
2	=	29	=	91
3	=	22	=	82
4	=	13	=	71
5	=	4	=	25

Erkl. 891. Die Reinigung des rohen Leuchtgases bezweckt, alle diejenigen Stoffe aus demselben zu entfernen, welche die Leuchtkraft des Gases vermindern und Verbrennungsprodukte liefern, die sowohl auf die Gesundheit des Menschen als auch auf die Gegenstände in den beleuchteten Räumen nachteilig wirken. Hierzu gehören insbesondere der Schwefelwasserstoff (H_2S), das Ammoniak (NH_3) und das Kohlensäureanhydrid (CO_2). Die beiden ersteren verbrennen mit wenig leuchtender Flamme und liefern hauptsächlich schwefligsäure- und salpetersäurehaltige Endprodukte, während das Kohlensäureanhydrid unverbrannt aus der Flamme entweicht, indem seine Zersetzungstemperatur bedeutend höher liegt.

Erkl. 892. Da die Ammoniakverbindungen besonders von kaltem Wasser sehr leicht absorbiert werden, so wird dem Leucht-

welche bereits längere Zeit vorgeheizt sind, werden mittels entsprechend grosser Blechschieber je mit 100 Kilo fetten Steinkohlen[1]) [Backkohlen] beschickt und sofort durch Aufschrauben der mit Lehm bestrichenen Eisenplatten dicht verschlossen, indem sogleich eine lebhafte Gasentwickelung stattfindet[2]).

Sobald nun der Gasstrom beginnt schwächer zu werden, wird die Feuerung bei A durch Stellen des Schiebers S allmählich so lange verstärkt, bis die Retorten Kirschrotglut erreicht haben, auf welcher Temperatur sie 3—4 Stunden erhalten werden. Alsdann sind die Kohlen soweit erschöpft, dass die Gasentwickelung als beendet betrachtet werden kann, was in der Regel, von der Beschickung der Retorten an gerechnet, in 5—6 Stunden der Fall ist[3]). In dem Masse nun, als die Vergasung der Kohlen in den einzelnen Retorten zu Ende geführt ist, werden dieselben geöffnet, mit einer eisernen Krücke von dem Koks entleert und sofort von neuem mit Kohlen geladen, so dass in der Gasproduktion eine Unterbrechung nicht stattfindet.

Aus den Retorten steigen nun die Produkte der trockenen Destillation zum Zweck der Reinigung[4]) zunächst nach der Vorlage oder Hydraulik, siehe Fig. 183 BCD, wo sich die am wenigsten flüchtigen Stoffe, wie Teer- und Wasserdämpfe durch Abkühlung zum Teil verdichten und dann als flüssiger Teer und Teerwasser, sobald diese in der Hydraulik eine gewisse Höhe erreicht haben, abfliessen. Von der Hydraulik D gelangt dann das Gas in den Kondensator F und kühlt sich, indem es die U förmigen Röhren desselben durchströmt, auf 20—12° ab, so dass der im Gase enthaltene Wasserdampf, die Ammoniakverbindungen und noch mitgerissener Teerdampf kondensiert und dann nach der Zisterne H abgeleitet werden. Aus dem Kondensator F gelangt das Gas in den Skrubber KK[1], in welchem es mit dem herabrie-

[1]) Siehe Erkl. 888.
[2]) „ „ 889.
[3]) „ „ 890.
[4]) „ „ 891.

gas im Skrubber der grösste Teil seines Ammoniakgehalts entzogen.

Erkl. 893. Die sog. Lamingsche Masse wird durch den Sägespänezusatz für das Gas leicht durchlässig. Da das Gemisch feucht gemacht und dann öfter umgeschaufelt wird, so enthält es infolge eintretender Umsetzung hauptsächlich Eisenhydroxyd und schwefelsauren Kalk:

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2 + CaSO_4$$

Eisensulfat (Eisenvitriol) — Kalkhydrat — Eisenhydroxydul — Calciumsulfat (Gips)

Das Eisenhydroxydul nimmt an der Luft Sauerstoff und Wasser auf und geht in Eisenhydroxyd über:

$$2\,Fe(OH)_2 + O + H_2O = Fe_2(OH)_6$$

Eisenhydroxydul — Sauerstoff — Wasser — Eisenhydroxyd

Die Reinigung des Leuchtgases durch die Lamingsche Masse wird im wesentlichsten durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

$$Fe_2(OH)_6 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 6\,H_2O$$

Eisenhydroxyd — Schwefelwasserstoff — Eisensulfid — Wasser

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Calciumsulfat — Ammoniumcarbonat — Calciumcarbonat — Ammoniumsulfat

(Siehe Erkl. 894.)

Erkl. 894. Statt Lamingscher Masse verwendet man zur Gasbereitung auch den mit Sägespänen und etwas Aetzkalk vermischten gemahlenen Raseneisenstein oder die aus Eisenoxydhydrat, basischessigsaurem Eisenoxyd und metallischem Eisen bestehenden Rückstände, welche bei der Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin in grosser Menge als Nebenprodukt erhalten und in den Handel gebracht werden.

Erkl. 895. Von dem Verlauf der Reinigung des Leuchtgases geben nachstehende Zahlen im allgemeinen eine Anschauung. Es wurden Steinkohlen analysiert nach dem Austritt des Gases: a). aus dem Kondensator F, b). aus dem Skrubber KK[1], c). aus dem mit Lamingscher Masse beschickten Reiniger M, und folgende Zusammensetzungsverhältnisse gefunden:

	a).:	b).:	c).:
Wasserstoff	37,97	37,97	37,97
Methan	39,78	38,81	40,29
Kohlenoxyd	7,21	7,15	3,93
Schwere Kohlenwasserstoffe	4,19	4,66	4,66
Stickstoff	4,81	4,99	7,86
Sauerstoff	0,31	0,47	0,48
Kohlensäureanhydrid	3,72	3,87	3,33
Schwefelwasserstoff	1,06	1,47	0,36
Ammoniak	0,95	0,54	—

selnden Wasser in vielseitige Berührung kommt und vom grössten Teil der Ammoniakverbindungen und in geringerem Masse auch von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Kohlensäureanhydrid (CO_2) befreit wird [1]).

Das auf diese Weise noch unvollkommen gereinigte Leuchtgas strömt nun aus der Skrubberabteilung K[1] nach dem Reiniger M, wo ihm durch die aus Eisenvitriol, gelöschtem Kalk und Sägespänen hergestellte sog. Lamingsche Reinigungsmasse [2]) noch soviel von beigemengtem Schwefelwasserstoff, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak entzogen wird, dass es sich zu Beleuchtungszwecken eignet [3]).

Das nunmehr fertige Gas steigt aus der zweiten Abteilung des Reinigers M nach dem Gasometer P, welchen es infolge seines geringen spezifischen Gewichts zum Steigen bringt und allmählich ganz anfüllt.

Aus dem Gasometer P gelangt das Gas endlich in ein vielfach verzweigtes Röhrensystem, um nach den Beleuchtungsstellen geleitet zu werden.

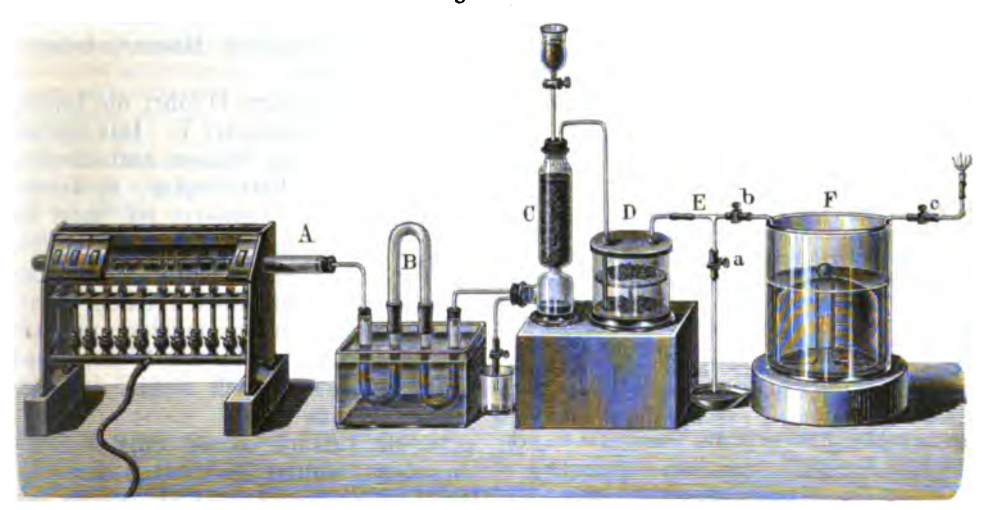
---

1) Siehe Erkl. 892.
2) „ „ 893.
3) „ „ 895.

Frage 285. Wie kann man die fabrikmässige Darstellung des Leuchtgases durch das Experiment veranschaulichen?

Antwort. Die fabrikmässige Darstellung des Leuchtgases kann man unter Anwendung eines von *Heumann* zusammengestellten Apparats, siehe Figur 184 [1]), wie folgt durch das Experiment veranschaulichen:

Figur 184.



Die Verbrennungsröhre A, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, vertritt die Stelle einer Gasretorte [2]). Dieselbe wird mit grobzerstossenen Steinkohlen gefüllt, dann der Länge nach aufgeklopft, damit sich zum Abzug der Gase über der Steinkohlenfüllung ein Kanal bildet, und mittels eines Lampenofens erhitzt [3]). Mit der Röhre A ist die aus U förmigen Teilen zusammengesetzte weite Röhre B verbunden, welche in Kühlwasser steht und den Kondensator ersetzt [4]). Die Kondensationsröhre B steht mit dem Trockenturm C in Verbindung, welcher als Skrubber dient. Derselbe ist mit Koksstücken versehen, die durch herabtröpfelndes Wasser aus einer oben eingesetzten und mit einem Hahn versehenen Trichterröhre berieselt werden. Das Waschwasser des Trockenturms sammelt sich in

[1]) Siehe Erkl. 896.
[2]) „ „ 897.
[3]) „ „ 508.
[4]) „ „ 898.

Erkl. 896. Der durch die Figur 184 dargestellte und von *Heumann* angegebene Apparat zur Erklärung der fabrikmässigen Leuchtgasbereitung ist, fertig zusammengestellt, um den Preis von 40—50 ℳ in den Fabriken und Handlungen chemischer und physikalischer Apparate käuflich.

Erkl. 897. Statt der angegebenen, 40 cm langen Verbrennungsröhre A, siehe Fig. 184, kann man auch eine dünnwandige Porzellan- oder Metallröhre verwenden. Man muss aber dann darauf sehen, dass eine ausreichende Erhitzung bewirkt wird.

Erkl. 898. Da bei dem, die Einrichtung einer Gasfabrik darstellenden Apparat, siehe Fig. 184, nur eine Retorte veranschaulicht wird, so ist auch die Einschaltung einer sog. Hydraulik, welche zur Vereinigung mehrerer Gasströme bestimmt ist, nicht erforderlich.

Erkl. 899. Als Verschluss des Reinigers D, siehe Fig. 184, kann man ausser einer Metallkappe oder einem angestrichenen Holzdeckel, welche mittels Glaserkitt dicht aufgesetzt werden, auch eine zweifach durchbohrte Glasplatte anwenden. Im letzten Fall muss der Gefässrand geschliffen und mit Talg bestrichen sein und die Glasplatte fest aufgedrückt werden. Die eingeführten Leitungsröhren werden dann aber mittels Siegellack dicht und fest eingekittet.

Erkl. 900. Die Füllung des Gasometers mit Wasser bewerkstelligt man in der Weise, dass man zuerst die Glasglocke über die Röhren stülpt und dann, nachdem man die Hahnen a und b offengestellt hat, so lange Wasser in das Gefäss giesst, bis der Wasserstand die Enden der beiden Röhren nahezu erreicht hat. Sollte aber hierbei trotz Vorsicht etwas Wasser in die Leitungsröhren des Gasometers eingeflossen sein, so muss dasselbe durch Einblasen in die beiden Röhren in den Gasometer zurückgedrängt werden.

Erkl. 901. Die sich bei nebenstehendem Experiment 143 in dem Kondensator ansammelnde Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus Teer und kohlensaurer Ammoniaklösung (Gaswasser). Das letztere färbt daher gerötetes Lackmuspapier blau und entwickelt, mit etwas Kalium- oder Natriumhydroxydlösung versetzt, beim Erwärmen Ammoniak.

Erkl. 902. Man kann annehmen, dass die atmosphärische Luft aus dem Apparat, siehe Fig. 184, vollständig verdrängt ist, wenn die aus dem Wasser des Gefässes, in welches die in a befestigte Röhre eintaucht, aufsteigenden Gasblasen sich mit einer Flamme entzünden lassen.

dem unteren Teil desselben, wo es von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Hahns nach einem untergestellten Becherglas abgelassen wird.

In den oberen Kork des Trockenturms C ist ausserdem eine Leitungsröhre eingesetzt, welche durch die Verschlusskappe [1]) und bis zum Boden des Reinigers D führt. Derselbe besteht aus einem Glasgefäss, in dem auf einem Dreifuss ein mit Lamingscher Masse [2]) belegtes Drahtnetz liegt.

Von dem Reiniger D führt die Leitung E nach dem Gasometer F. Das letztere besteht aus einem Wasser enthaltenden, grösseren, sog. Batterieglas, in welches eine Glasglocke eingesetzt ist, unter die zwei rechtwinkelig gebogene Röhren führen, die als Zu- bezw. Ableitung des Leuchtgases dienen. Dieselben reichen, sobald die Glasglocke unten aufsitzt und mit Wasser gefüllt ist, bis zur Wölbung und ragen dann nur noch wenig aus dem Wasser heraus [3]).

In die Leitung E ist eine T-Röhre eingesetzt, welche nach unten durch den Druckhahn a und seitlich durch den Druckhahn b abgeschlossen werden kann. An der Ausströmungsröhre des Gasometers, welche durch den Druckhahn c verschliessbar ist, befindet sich ein gewöhnlicher Gasbrenner befestigt.

Experiment 143. Nachdem sowohl die Wanne, worin der Kondensator B steht, als auch das Gasometer F mit Wasser gefüllt sind, siehe Fig. 184, schliesse man den Hahn b und öffne den Hahn a, von welchem eine abwärtsgehende Röhre in ein mit Wasser gefülltes Gefäss taucht.

Erhitzt man jetzt die mit Steinkohlen gefüllte Röhre A, siehe Fig. 184, langsam steigend, so entwickeln sich alsbald reichliche Mengen dichter Dämpfe. Dieselben werden auf dem Wege durch B abgekühlt und dadurch von den leicht kondensierbaren Stoffen, wie Teer, kohlensaurem Ammonium und Wasser befreit, welche sich in den Röhrenbiegungen sammeln [4]). Aus dem Kondensator B strömt das Gas in den Skrubber C,

---

[1]) Siehe Erkl. 899.
[2]) „ die Erkl. 893 und 894.
[3]) „ Erkl. 900.
[4]) „ „ 901.

Erkl. 903. Die Glasglocke des Gasometers bedarf, wenn das verwendete Batterieglas nicht zu niedrig ist, einer besonderen Führung nicht. Immerhin ist es aber ratsam, den Druck der Glasglocke durch Heben mit der Hand zu mindern, indem sonst die in der Hitze erweichende Verbrennungsröhre leicht aufgeblasen werden könnte. Ausserdem verbrennt auch das Leuchtgas unter zu starkem Druck weniger hell. Man kann aber auch das Gasometer auf ein Brett stellen und an den gegenüberliegenden Seiten desselben zwei aufrechtstehende Holzstäbe befestigen, welche oben durch zwei zu beiden Seiten angenagelte Querleisten verbunden sind. Zwischen letzteren ist in der Mitte und an einem Ende je eine Rolle eingesetzt, über welche eine an dem Knopf der Glasglocke befestigte Schnur gelegt wird, an deren Ende ein der Glasglocke fast gleiches Gewicht hängt.

durchstreicht den feuchten Koks und tritt dann, um die letzte Reinigung zu erfahren, in den Reiniger D, in welchem es die Lamingsche Masse von unten nach oben durchdringt, um aus der Röhre an a bezw. aus dem untergestellten, Wasser enthaltenden Gefäss in Form von Blasen zu entweichen.

Nachdem die Gasentweichung aus der Röhre an a eine kurze Zeit gewährt hat, so dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist[1]), schliesse man von den Hahnen a und c und öffne b. Es füllt sich dann das Gasometer in etwa $^1/_2$—1 Minute unter raschem Steigen der Glocke[2]) vollständig mit genügend reinem Leuchtgas, was nach dem Oeffnen des Hahns c aus dem Brenner entweicht und angezündet mit leuchtender Flamme brennt.

---

1) Siehe Erkl. 902.
2) „ „ 903.

b). Ueber die Eigenschaften des Leuchtgases im allgemeinen.

Frage 286. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des aus Steinkohlen dargestellten Leuchtgases im allgemeinen?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des aus Steinkohlen dargestellten Leuchtgases sind im allgemeinen die folgenden:

1). Es ist farblos, besitzt einen eigentümlichen charakteristischen Geruch, ist circa $^1/_2$ mal leichter als atmosphärische Luft (spez. Gewicht = 0,4—0,5 auf Luft = 1 bezogen) und lässt sich durch Einwirkung von Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichten.

2). Das Leuchtgas wirkt eingeatmet, besonders wegen seines Gehalts an Kohlenoxyd, Aethylen und Acetylen[1]), äusserst giftig und übt auch auf Pflanzen einen nachteiligen Einfluss aus.

3). Metalle, wie Kupfer, Silber etc., werden vom Leuchtgas, infolge des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs, unter Bildung von Schwefelmetallen allmählich mehr oder weniger geschwärzt[2]).

4). Das Leuchtgas lässt sich an der Luft leicht entzünden und verbrennt unter Entwickelung bedeutender Wärmemengen

---

1) Siehe Erkl. 904.
2) „ „ 906.

Erkl. 904. Ein gutes Leuchtgas zeigt im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	45,6
Methan	35,0
Verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie Aethylen, Acetylen etc.	6,5
Kohlenoxyd (siehe Erkl. 905)	6,6
Kohlensäureanhydrid	3,6
Stickstoff	2,4
Schwefelwasserstoff	0,3
	100,0

Ist aber in einem Leuchtgas der in vorstehender Tabelle angegebene Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid erheblich grösser, und finden sich in dem Gas auch noch wesentliche Mengen von Ammoniak vor, so ist dasselbe als ungenügend gereinigt zu betrachten. Ein derartiges Gas liefert dann eine solch grosse Menge schädlicher Verbrennungsgase, dass der längere Aufenthalt in damit beleuchteten Räumen auf die Gesundheit nachteilig wirken muss.

In Lagerräumen von Silberwaren würden letztere beim Brennen von stark schwefelwasserstoffhaltigem Gas schwarz anlaufen und unansehnlich werden.

Erkl. 905. Die Bildung des höchst nachteilig wirkenden Kohlenoxyds, das bei der Reinigung nicht entfernt werden kann, und des Kohlensäureanhydrids wird bei der Gasbereitung durch rasches Absaugen der Destillationsprodukte aus den Retorten mittels eines Exhaustors bedeutend vermindert (siehe Erkl. 887).

Erkl. 906. Den Schwefelwasserstoffgehalt des Leuchtgases erkennt man daran, dass ein in den Gasstrom gehaltener Fliesspapierstreifen, welcher mit einer Lösung von essigsaurem Blei oder sog. Bleiessig befeuchtet ist, sich infolge Bildung von schwarzem Schwefelblei schwarz oder braun färbt:

$$\underset{\text{Essigsaures Blei}}{Pb(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2}$$

hauptsächlich zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft vermischt, bildet es explosive Gemenge, welche die Ursache der häufig vorkommenden Gasexplosionen sind [1]).

5). Es durchdringt poröse Körper schneller als atmosphärische Luft [2]) und mit ziemlicher Gewalt, diffundiert daher mit Leichtigkeit durch Erdreich, Mauerwerk und selbst in merklichen Mengen durch dünnwandige Gussröhren, besonders wenn dieselben noch neu und trocken sind.

[1]) Siehe Experiment 144.
[2]) „ „ 145.

Frage 287. Wie kann man experimentell zeigen, dass eine Mischung des Leuchtgases mit atmosphärischer Luft beim Entzünden explodiert?

Figur 185.



Erkl. 907. Bei nebenstehendem Experiment 144 verläuft die Explosion ungefährlich, indem die weite Röhre b und der geöffnete Tubulus c den Gasen genügende Auswege lassen.

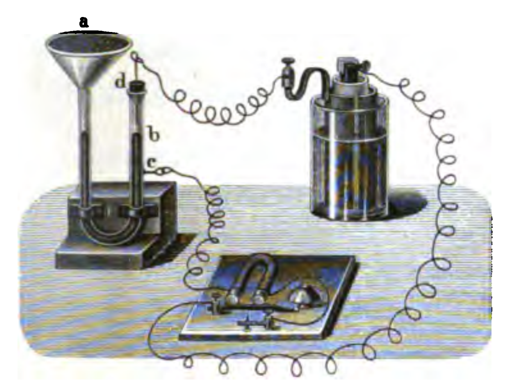
Will man aber besonders vorsichtig handeln, so genügt es schon, den Verlauf des Experiments durch ein vorgestelltes Drahtgitter zu beobachten.

Antwort. Dass eine Mischung des Leuchtgases mit atmosphärischer Luft beim Entzünden explodiert, kann man wie folgt experimentell zeigen:

Experiment 144. Eine starke dreihalsige Woulfsche Flasche mit weiten Oeffnungen, welche circa 1 Liter fasst, siehe Fig. 185, versehe man im Tubulus a mit einer bis zum Boden der Flasche reichenden engen Gaszuleitungsröhre und in dem Tubulus b mit einer circa 15—20 Centimeter langen und 1 Centimeter weiten, oben nur wenig in die Flasche ragenden Röhre, während man den Tubulus c durch einen Kork verschliesst. Hierauf leite man solange Leuchtgas in die Flasche, bis aus derselben alle Luft verdrängt ist (etwa $1/2$ Minute) und entzünde dann das aus der Röhre in b ausströmende Gas. Entfernt man nun den Kork bei c und dreht hierauf den Gashahn zu, so tritt Luft zum Leuchtgas. Die Flamme vergrössert sich dann momentan, wird aber sofort wieder kleiner und verliert in dem Mass an Leuchtkraft, als durch den jetzt offenen Tubulus c Luft eindringt. Sie senkt sich mehr und mehr in die Röhre b herab, und in dem Augenblick, wo sie das Innere der Flasche erreicht, entzündet sich das entstandene Gemisch von Leuchtgas und eingedrungener atmosphärischer Luft und verbrennt unter ziemlich starker Explosion (siehe Erkl. 907).

Frage 288. Durch welchen Versuch kann man beweisen, dass Leuchtgas rascher als atmosphärische Luft eine poröse Scheidewand durchdringt?

Figur 186.



Erkl. 908. Durch das nebenstehende Experiment 145 wird gleichzeitig auch gezeigt, durch welche Vorrichtung man auf das Eindringen von Leuchtgas in Räume aufmerksam gemacht werden kann. Ein solcher Apparat tritt aber nicht nur allein bei Leuchtgas in Wirksamkeit, sondern auch bei allen andern Gasen, z. B. Wasserstoff, Methan etc., deren Diffusionsgeschwindigkeit erheblich grösser ist als die der atmosphärischen Luft (siehe auch Erkl. 909).

Figur 187.



Erkl. 909. Ein ähnlich eingerichteter Apparat, wie der in der Figur 186 dargestellte, ist der Ansellsche Gasindikator (siehe Fig. 187 und Erkl. 910), welcher in vielen Steinkohlenbergwerken als Warnapparat gegen Schlagende-Wetter-Luft im Gebrauch ist.

Er besteht aus einer eisernen U-Röhre, an welcher auf der einen Seite die mit einer unglasierten porösen Thonplatte verschlossene ei-

Antwort. Dass Leuchtgas rascher als atmosphärische Luft eine poröse Scheidewand durchdringt, kann man unter anderem durch den nachstehenden Versuch beweisen:

Experiment 145. Eine U förmig gebogene Trichterröhre, siehe Fig. 186, in welche bei c ein Platindraht eingeschmolzen ist, wird an der Trichteröffnung in der Weise mit einer Gipsplatte a verschlossen, dass man mit dem Trichter in halberstarrten Gipsbrei [1]), welcher auf einer Glasplatte gleichmässig ausgebreitet ist, hineindrückt und denselben dann mit der ausgestochenen Gipsplatte über den Rand der Glasscheibe langsam hinwegzieht. Nachdem die Gipsplatte hart geworden ist, dichtet man noch die zwischen ihr und der Glaswand entstandenen Fugen mit dünnem Gipsbrei und lässt den Apparat zum Trocknen einen Tag stehen.

Alsdann füllt man die Trichterröhre bis b mit Quecksilber, schiebt durch den lose eingesetzten Kork d ein Stück Platindraht so tief in die Röhre, dass zwischen dem Drahtende und dem Quecksilberspiegel 1—2 Millimeter Zwischenraum bleibt, und verbindet die Platindrähte an d und c mit den Leitungsdrähten einer galvanischen Batterie, zwischen denen eine elektrische Glocke eingeschaltet ist.

Lässt man nun direkt vor der Gipsplatte a Leuchtgas austreten, so dringt infolge der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit desselben mehr Leuchtgas in den Glastrichter ein, als atmosphärische Luft herauszudiffundieren vermag. Die dadurch im Trichter entstehende Druckvermehrung bewirkt ein Steigen des Quecksilbers bei b, welches dann den Platindraht berührt, wodurch der elektrische Strom geschlossen wird und die Glocke zu läuten beginnt [2]).

---

[1]) Siehe Erkl. 396.
[2]) „ „ 908.

serne Halbkugel a und an der andern Seite eine birnförmige Glasröhre b befestigt ist. Der Apparat ist in der Biegung mit Quecksilber gefüllt und durch die Klemmschraube c an dem einen Ende einer elektrischen Leitung metallisch verbunden. Auf dem Glasgefäss b ist eine Messinghülse aufgekittet, durch welche ein Metallstift geht, der sich auf- und niederschrauben lässt und mit dem andern Ende der Leitung eines elektrischen Läutewerks verbunden ist.

Wird dafür gesorgt, dass die Thonplatte trocken und rein und der Metallstift in b genau so eingestellt ist, dass er den Quecksilberspiegel fast berührt, so zeigt der Ansell'sche Gasindikator, vorausgesetzt, dass auch das elektrische Läutewerk in Ordnung ist, das Eindringen spezifisch leichterer Gase mit grosser Sicherheit an.

Erkl. 910. Das Wort „Indikator" heisst Anzeiger und kommt von dem latein. „indicare" = anzeigen.

---

c). Ueber die Verwertung des Leuchtgases im allgemeinen.

Frage 289. Zu welchen Zwecken wird das Leuchtgas hauptsächlich verwertet?

Antwort. Das Leuchtgas wird hauptsächlich verwertet:

1). Zu Beleuchtungs- und Heizzwecken;

2). zum Betrieb von sogen. Gaskraftmaschinen und

3). seines geringen spezifischen Gewichts halber zum Füllen von Luftballons.

Am ausgedehntesten ist die Nutzanwendung des Leuchtgases im Beleuchtungswesen und besonders da, wo es sich darum handelt, eine grössere Anzahl an verschiedenen Orten befindlicher Lampen gleichzeitig und von einer Stelle aus mit Leuchtmaterial zu versehen.

(Siehe Erkl. 911.)

Erkl. 911. Auch die Verwendung des Leuchtgases zu Heizzwecken ist wegen der grossen Bequemlichkeit, die sie bietet, ebenfalls nicht unbedeutend.

Bei den Gaskraftmaschinen wird das Leuchtgas im geschlossenen Raum in kleinen Mengen durch Entzünden zur Verpuffung gebracht, wodurch es einen Kolben stossweise in Bewegung versetzt. Auch auf diesem Gebiete nimmt der Verbrauch an Leuchtgas mehr und mehr zu.

---

d). Ueber die Entdeckung des Leuchtgases im allgemeinen.

Frage 290. Was kann man über die Entdeckung des Leuchtgases in geschichtlicher Beziehung hervorheben?

Antwort. In geschichtlicher Beziehung kann man über die Entdeckung des Leuchtgases folgendes hervorheben:

Schon in den ältesten Zeiten war es bekannt, dass es Gase gibt, welche sich entzünden lassen und dann unter Lichtverbreitung brennen. Ausser den Mohammedanern der Gegend von Baku [1])

[1]) Siehe Erkl. 843.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entegen.



Das **vollständige**

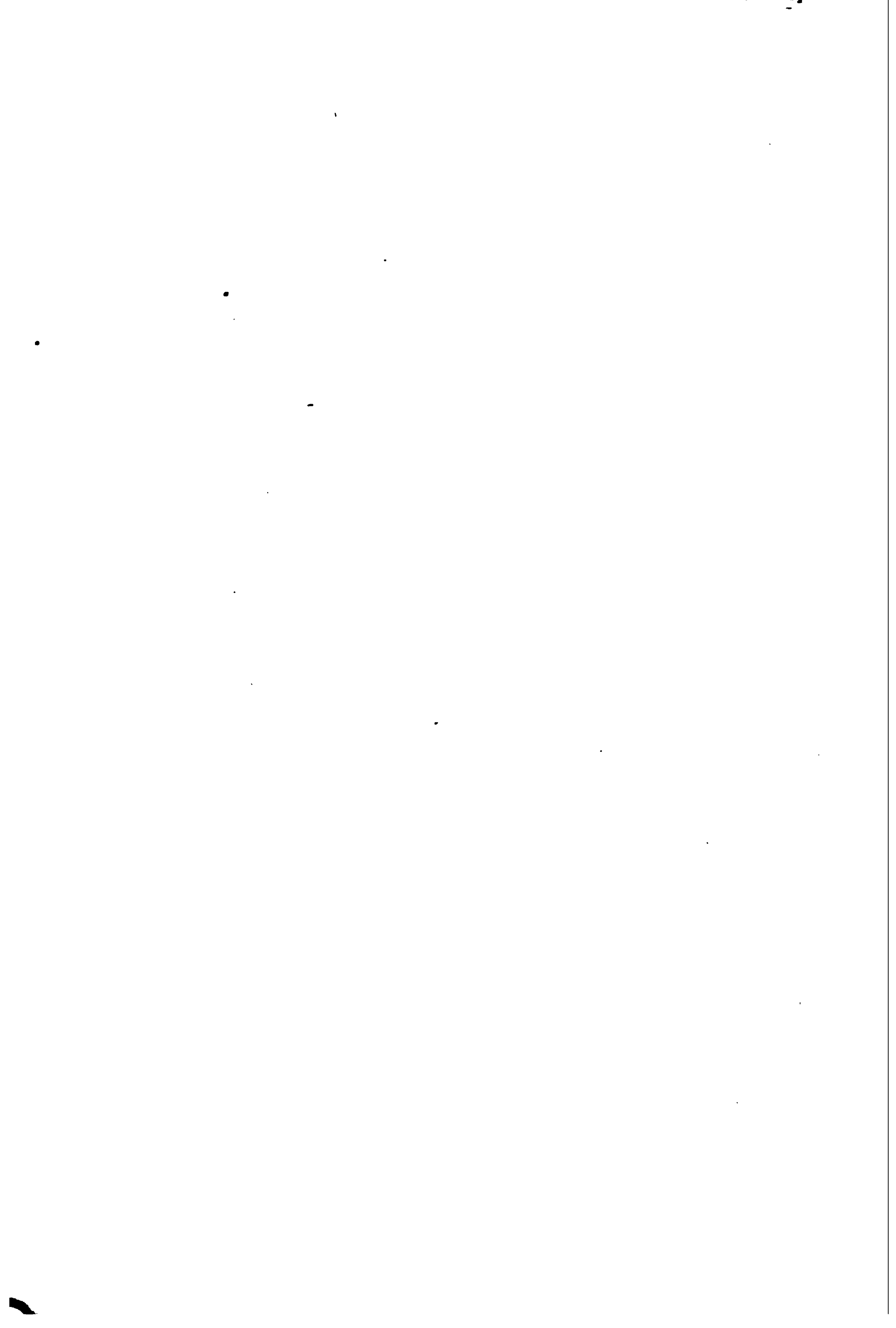
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

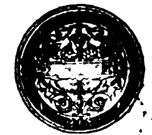
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



359. Heft. Preis des Heftes 25 Pf. Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 358. — Seite 321—336. Mit 12 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht — mit Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten erläutert durch viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln, aus allen Zweigen der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc. für Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc. zum einzig richtigen und erfolgreichen Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 358. — Seite 321—336. Mit 12 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich **in** 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der **wichtigsten** und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die **Lösung** jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die **Hand** des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

haben auch die Chinesen in der Provinz Ou Tong Kiao solche natürlich vorkommenden Gase[1]) im grauen Altertum bereits praktisch verwertet, indem sie mittels derselben Salzlauge zur Gewinnung von Kochsalz verdampften.

Dass sich bei der trockenen Destillation von Steinkohlen ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas (brennbarer, flüchtiger Geist) bildet, wurde 1664 zuerst[2]) von *Clayton* beobachtet und dann von Lord *Dundonald* 1786 praktisch zu verwerten gesucht.

Als eigentlicher Erfinder der Gasbeleuchtung wird aber der Ingenieur *William Murdoch* betrachtet, der 1792 Leuchtgas aus Steinkohlen in eisernen Retorten darstellte und dasselbe in Redruth 70 Fuss weit nach seinem Hause leitete, um letzteres damit zu beleuchten. Er verband sich mit den Maschinenfabrikanten *Boulton* und *Watt* und führte in Gemeinschaft mit diesen die erste, vollkommen gelungene Gasbeleuchtungsanlage der Fabrik in Sohofoundry aus.

In London wurde bereits 1812 das Leuchtgas zur Strassenbeleuchtung benutzt, welchem Beispiel 1815 Paris, 1825 Hannover, 1826 Berlin und 1828 Frankfurt a. M. und Dresden u. s. w. folgten.

[1]) Siehe Erkl. 912.
[2]) „ „ 913.

Erkl. 912. Die Ursache des Brennens der Quelle in dem Kohlenbergwerk von Wigan in Lancashire erkannte *Th. Shirley.* Er hat denn auch 1667 in seiner Abhandlung „Philosophical transactions“ auseinandergesetzt, dass nicht das Wasser der Quelle, sondern das mit demselben ausströmende Gas brennbar sei, und dass letzteres in dem vorhandenen Steinkohlenlager sich bilden müsse.

Erkl. 913. Der 1625 in Speier geborene praktische Arzt und Professor *Becher* (siehe Erkl. 206) veröffentlichte 1682 in Frankfurt a. M. seine Versuche über die trockene Destillation von Torf in Holland und von Steinkohlen in England, bei welchen er Koks, Teer und lebhaft brennende Gase erhalten hatte.

16). Ueber die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Kohlenstoffs.

Frage 291. Was ist über die Verbindbarkeit des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Der freie Kohlenstoff ist nur in glühendem Zustand mit freiem Sauerstoff verbindbar. Diese Verbindbarkeit nimmt in dem Mass zu, als die Temperatur steigt.

Frage 292. Welche Verbindungen bildet der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff?

Antwort. Je nachdem dem Kohlenstoff in verbindbarem, d. i. glühendem

Zustand weniger oder mehr reichliche Sauerstoffmengen zugeführt werden, bildet er eine ungesättigte [1]) oder eine gesättigte Verbindung. Bei der ersteren ist 1 Atom Kohlenstoff im Molekul mit nur 1 Atom, dagegen bei der letzteren mit 2 Atomen Sauerstoff verbunden. Es bilden sich daher die Verbindungen:

		C : O
CO	= Kohlenoxyd (Kohlenmonoxyd)	12 : 16
CO_2	= Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd)	12 : 32

[1]) Siehe Erkl. 837.

a). Ueber das Kohlenoxyd oder Kohlenmonoxyd.

Formel = CO oder C = O. Molekulargewicht = 28.

α). Ueber das Vorkommen des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 293. Wo findet sich das Kohlenoxyd?

Antwort. Das Kohlenoxyd [CO][1]) findet sich fast ausnahmslos in allen Feuergasen, und zwar besonders reichlich, wenn dieselben aus einer Kohlenstoffverbrennung herrühren, die bei sehr beschränktem Luftzutritt stattfindet. Es ist daher regelmässig in mehr oder weniger grossen Mengen auch in den unseren Oefen entsteigenden Verbrennungsgasen enthalten [2]).

[1]) Siehe Erkl. 914.
[2]) „ „ 915.

Erkl. 914. Das Kohlenoxyd, latein. = Carboneum oxydatum, führt unter andern noch die Namen Carbonyl oder einfach Kohlengas.

Erkl. 915. Das Kohlenoxyd kommt in der Natur in nachweisbaren Mengen nicht vor.

β). Ueber die Darstellung des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 294. Auf welche Weise kann man das Kohlenoxyd darstellen?

Antwort. Das Kohlenoxyd (CO) kann man unter andern auf folgende Weisen darstellen:

1). Durch Leiten von Kohlensäureanhydrid (CO_2) über glühende Kohlen [C][1]);

2). durch Erhitzen eines Gemisches von Oxalsäure [$H_2C_2O_4$][2]) oder Ferrocyankalium [$K_4Fe(CN)_6$][3]) und konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4), und

[1]) „ Experiment 146.
[2]) „ „ 147.
[3]) „ Erkl. 921.

Erkl. 916. Wird Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so zerfällt dieselbe in Wasser und Kohlenoxyd:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H_2CO_2} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}$$

Besonders rein kann man aber das Kohlenoxyd erhalten, wenn man ein ameisensaures Salz, z. B. ameisensaures Natrium, mit Schwe-

felsäure erhitzt. Der chemische Vorgang ist dann folgender:

$$\underset{\text{Ameisensaures Natrium}}{2\,NaHCO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO}$$

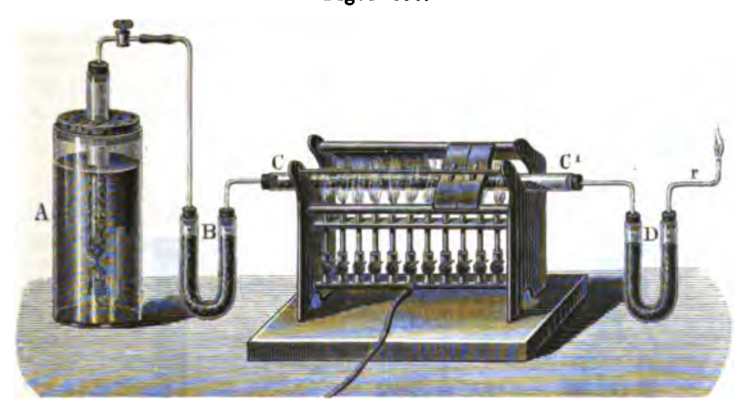
3). durch Glühen eines Gemenges von Kohle und kohlensaurem Kalk [$CaCO_3$][1]) oder Metalloxyden[2]) u. s. w.[3])

[1]) Siehe Experiment 148.
[2]) „ Erkl. 923.
[3]) „ „ 916.

Frage 295. Wie lässt sich die Kohlenoxydbildung aus Kohlensäureanhydrid und glühender Kohle veranschaulichen?

Antwort. Die Kohlenoxydbildung aus Kohlensäureanhydrid und glühender Kohle lässt sich durch den folgenden Versuch veranschaulichen:

Figur 188.



Erkl. 917. Den Natronkalk, welcher den Zweck hat, die infolge etwa zu raschen Stroms unzersetzt übergehenden Kohlensäureanhydridteile zu absorbieren, kann man in folgender Weise darstellen:

Man löscht mit einer konzentrierten Lösung von 1 Gewichtsteil Natriumhydrat (NaOH) 2 Gewichtsteile reinen gutgebrannten Kalk, verdampft in einem eisernen Gefäss zur Trockne, glüht den Rückstand und zerstösst denselben dann zu grobem Pulver, welches in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Erkl. 918. Der von *Heumann* angegebene Kohlensäureanhydrid-Entwickeler A besteht aus einem mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllten weiteren Glascylinder, in welchen ein unten eingekröpfter engerer Glascylinder lose eingehängt ist. Letzterer ist mit Marmorstückchen gefüllt, oben mit einer durch einen Hahn verschliessbaren Leitungsröhre und unten mit einer aufwärts gebogenen Röhre versehen. Schliesst man den Hahn des Apparats, so drückt das Kohlensäuregas die Säure aus dem mit Marmor gefüllten Cylinder heraus und die Gasentwickelung hört auf. Die aufwärts gebogene Röhre hat den Zweck, stets die im oberen Teil

Experiment 146. Eine Glas-, Porzellan- oder Platinröhre CC^1, siehe Fig. 188, fülle man mit kleinen Stückchen Holzkohle und verbinde dieselbe an einem Ende mit der Chlorcalciumtrockenröhre B und am andern Ende mit der U-Röhre D, welche Natronkalk[1]) enthält und mit einer engen Ausströmungsröhre r versehen ist. Hierauf lege man die Röhre CC^1 in einen Lampenofen und verbinde noch die U-Röhre B mit dem Kohlensäureanhydrid-Entwickeler A[2]).

Erhitzt man jetzt die mit Holzkohle gefüllte Röhre CC^1 bis zur lebhaften Rotglut und lässt dann in dieselbe einen langsamen Strom von trockenem Kohlensäureanhydrid eintreten, so entweicht aus der Röhre r Kohlenoxyd, welches sich infolge Reduktion des Kohlensäureanhydrids bezw. Oxydation von Kohlenstoff gebildet hat:

$$\underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO + CO}$$

[1]) Siehe Erkl. 917.
[2]) „ „ 918.

des Cylinders befindliche, noch nicht neutralisierte Säure dem Marmor zuzuführen.

Erkl. 919. Das nebenstehende Experiment 146 erklärt gleichzeitig die Kohlenoxydbildung bei Kohlenfeuerungen. Es entsteht nämlich bei diesen infolge Verbrennung der unteren Kohlenschichten Kohlensäureanhydrid, welches auf dem Weg durch die darüberliegenden Schichten bereits glühender Kohle in Kohlenoxyd verwandelt wird.

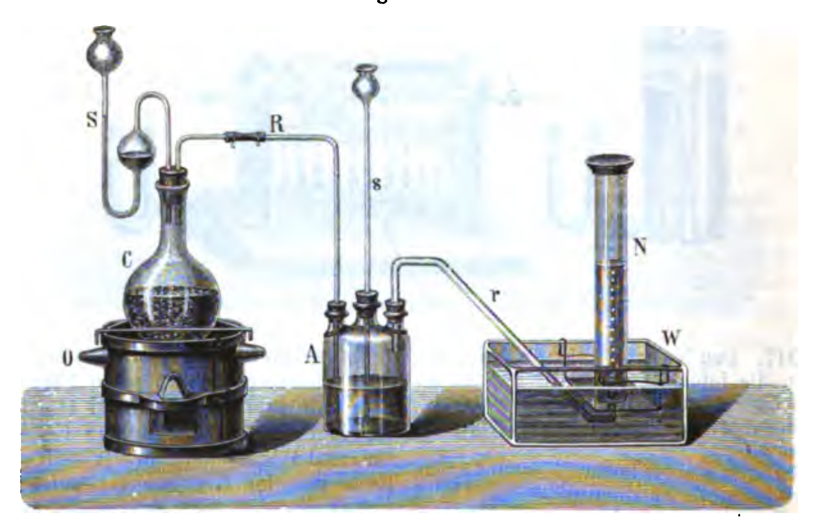
Entzündet man nun das der Röhre r entströmende Gas, so brennt dasselbe, und zwar mit bläulicher Flamme, was beweist, dass das unbrennbare Kohlensäureanhydrid durch die glühenden Kohlen in brennbares Kohlenoxyd übergeführt worden ist[1]).

[1]) Siehe Erkl. 919.

Frage 296. Wie kann man die Kohlenoxyddarstellung aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure ausführen?

Antwort. Die Kohlenoxyddarstellung aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure kann man folgendermassen ausführen[1]):


Figur 189.



Erkl. 920. Da das Kohlenoxyd sehr giftig wirkt, so hüte man sich vor dessen Einatmung.

Ebenso achte man bei der Darstellung von Kohlenoxydgas aus Ferrocyankalium darauf (s. Erkl. 921), nur konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden, da bei dem Gebrauch verdünnter Säure äusserst giftige und leicht tödlich wirkende Cyanwasserstoffsäure zur Bildung kommen würde.

Erkl. 921. Die Darstellungsmethode aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure eignet sich mehr, um grössere Mengen Kohlenoxyd darzustellen und in einem Gasometer zu sammeln. Es werden dann in einen 2 Liter fassenden Glaskolben zu 1 Gewichtsteil gröblich zerstossenem Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) vorsichtig und mittels einer Trichterröhre 9 Gewichtsteile konzentrierte

Experiment 147. Einen etwa 1 Liter haltenden Glaskolben C, siehe Fig. 189, verbinde man durch die Leitung R mit einer Woulfschen Flasche A, die zur Hälfte mit Natrium- oder Kaliumhydroxydlösung gefüllt und mit der Sicherheitsröhre s versehen ist, und von welcher die Röhre r nach dem Auffangcylinder N der pneumatischen Wanne W führt. Die Röhren R und s schiebe man in der Natriumhydroxydlösung bis zum Boden der Woulfschen Flasche hinab.

Hierauf schütte man in den Kolben C ungefähr 30 Gramm Oxalsäure ($H_2C_2O_4$), übergiesse dieselbe unter Umschwenken mit ca. 180 Gramm konzentrierter Schwefelsäure

[1]) Siehe Erkl. 920.

Schwefelsäure (siehe Erkl. 920) gegossen und allmählich über einem Drahtnetz mit einer Gaslampe so lange erhitzt, bis die ersten Gasblasen aufsteigen bezw. etwas Schäumen eintritt, in welchem Augenblick die Lampe sofort zu entfernen ist. Die chemische Reaktion schreitet dann von selbst fort und wird in kurzer Zeit sehr stürmisch. War nun das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so steigt die Flüssigkeit über.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ferrocyankalium bildet sich unter anderem vorerst (a) Cyanwasserstoffsäure [H(CN)] und erst diese wird wiederum von Schwefelsäure in (b) Kohlenoxyd etc. zersetzt:

a). $2\,K_4Fe(CN)_6 + 6\,H_2SO_4 = 6\,KHSO_4 +$
Ferrocyankalium — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Kalium

$K_2Fe[Fe(CN)_6] + 6\,H(CN)$
Kaliumferroeisencyanür — Cyanwasserstoffsäure

b). $2\,H(CN) + H_2SO_4 + 2\,H_2O = (NH_4)_2SO_4 +$
Cyanwasserstoffsäure — Schwefelsäure — Wasser — Schwefelsaures Ammonium

$2\,CO$
Kohlenoxyd

Die bei vorerwähntem Prozess noch zur Bildung kommenden geringen Mengen Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid werden von der Natriumhydroxydlösung der Waschflasche absorbiert (siehe Erkl. 922).

Erkl. 922. Aus 15 Gramm Ferrocyankalium und 135 Gramm konzentrierter Schwefelsäure kann man bei geschickter Leitung des Prozesses circa 4 Liter Kohlenoxyd gewinnen.

(H_2SO_4), schliesse den Glaskolben und versehe denselben mit der etwas Schwefelsäure enthaltenden Sicherheitsröhre S. Erwärmt man jetzt das Schwefelsäure-Oxalsäuregemisch mittels eines Kohlenofens O oder einer Gaslampe, so löst sich die Oxalsäure und zerfällt in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid:

$$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$$
Oxalsäure — Kohlenoxyd — Kohlensäureanhydrid — Wasser

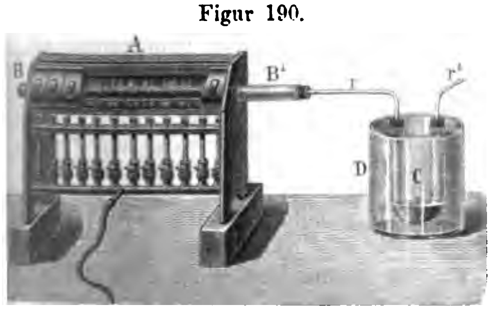
Da nun das Kohlensäureanhydrid auf dem Weg durch die Aetznatriumlösung der Waschflasche A absorbiert wird:

$$2\,NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$
Natriumhydrat — Kohlensäureanhydrid — Kohlensaures Natrium — Wasser

so entweicht aus der Röhre r, nachdem alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, reines Kohlenoxyd, welches, wie in der Figur 189 dargestellt ist, aufgefangen oder auch, wenn es aus einer an r befestigten engen Röhre zur Ausströmung gebracht wird, entzündet werden kann.

Frage 297. Wie kann man mittels des Versuchs die Kohlenoxydbildung aus kohlensaurem Kalk und Kohle demonstrieren?

Figur 190.



Erkl. 923. Glüht man z. B. Zinkoxyd (ZnO) statt des kohlensauren Kalks auf die bei nebenstehendem Experiment 148 beschriebene Weise

Antwort. Die Kohlenoxydbildung aus kohlensaurem Kalk und Kohle kann man mittels des nachstehenden Versuchs demonstrieren:

Experiment 148. Man fülle eine bei B geschlossene Glas-, Porzellan- oder Eisenröhre BB^1, siehe Fig. 190, mit einem Gemenge von gleichen Teilen kohlensaurem Kalk (künstliche Kreide) und grob zerstossener Holzkohle[1]), verbinde dieselbe bei B^1 durch die Röhre r mit der etwas stark konzentrierte Aetznatriumlösung enthaltenden U-Röhre C, welche durch in D eingefülltes Wasser gekühlt werden kann[2]).

Erhitzt man dann mittels des Lampenofens A oder in einem Kohlenofen die Röhre BB^1 längere Zeit auf starke Rotglut, so ent-

[1]) Siehe Erkl. 923.
[2]) „ „ 924.

mit Kohle, so nimmt der chemische Prozess folgenden Verlauf:

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}$$

Erkl. 924. Die Anfügung der Kondensationsröhre C ist bei Ausführung des Experiments 148 nicht unbedingt nötig. Dieselbe hat nur den Zweck, hauptsächlich das dem angewendeten Material in der Regel anhaftende und durch das Erhitzen verdampfende Wasser zu absorbieren und gleichzeitig zu ermöglichen, die Kohlenoxydentwickelung verfolgen zu können.

weicht bei r[1] als Endprodukt der eingetretenen chemischen Reaktion Kohlenoxyd:

$$\underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CaCO_3} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO}$$

γ). Ueber die Eigenschaften des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 298. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften des Kohlenoxyds im allgemeinen?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Kohlenoxyds (CO), welches aus 42,86 % Kohlenstoff und 57,14 % Sauerstoff besteht, sind im allgemeinen folgende:

1). Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas und hat ein spezifisches Gewicht von 14,0 auf Wasserstoff = 1 und von 0,9674 auf atmosphärische Luft = 1 bezogen. Bei 0° und einem Barometerdruck von 766 mm wiegt 1 Liter desselben = 1,2510 Gramm.

2). Es ist schwierig zu kondensieren und geht bei einer Temperatur von — 193,1° bei gewöhnlichem Barometerdruck und bei einer Kälteeinwirkung von — 35° unter einem Druck von 300 Atmosphären in den flüssigen Zustand über.

3). Von Wasser wird das Kohlenoxyd nur wenig, von Alkohol mehr[1]) und von Kupferchlorür in beträchtlicher Menge absorbiert[2]).

4). Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kohlenoxyd gegen Sauerstoff indifferent. Wird aber ein derartiges Gemisch durch die Flamme oder den elektrischen Funken entzündet, so erfolgt die Verbindung zu Kohlensäureanhydrid unter heftiger Explosion[3]). Mit Chlor vereinigt sich das Kohlenoxyd bei Einwirkung von Sonnenlicht[4]) zu Chlorkohlen-

Erkl. 925. Ueber die Löslichkeit des Kohlenoxyds in Wasser und Alkohol gibt folgende Tabelle Aufschluss.

Bei einem Barometerstand von 760 mm löst

bei einer Temperatur von:		1 Vol. Wasser:		1 Vol. Alkohol:
	=	Volumen Kohlenoxydgas:		
0° Cels.	=	0,03287	=	0,20443
4° „	=	0,02987	=	0,20443
10° „	=	0,02635	=	0,20443
15° „	=	0,02432	=	0,20443
20° „	=	0,02312	=	0,20443

Erkl. 926. Um die explosive Eigenschaft eines Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff auf experimentellem Weg zu veranschaulichen, kann man die in Antwort der Frage 85 angegebenen Methoden benutzen.

Erkl. 927. Die blaue Flamme, welche man besonders über Holzkohlenfeuer beobachtet, rührt von verbrennendem Kohlenoxyd her.

Erkl. 928. Die giftige Wirkung des Kohlenoxyds findet durch die fast täglich vorkommenden Unglücksfälle volle Bestätigung. Mit der Anschauung, dass ein Gehalt von 0,25 % Kohlenoxyd in der Luft nicht nachteilig sei, wird zweifelsohne zu viel gewagt, besonders in den Fällen, wo es sich um einen längeren Aufenthalt in einer solchen Atmosphäre handelt.

Man geht nun nicht zu weit, wenn man sagt, dass keine der im Gebrauch befindlichen Heizungen den Zweck erfüllt, eine derartig vollständige Verbrennung des Heizmaterials zu bewirken, dass eine Kohlenoxydbildung nicht stattfindet. Die Gefahr des Eindringens von Kohlenoxyd in die Wohnungen ist daher bei allen direkten Heizungen mehr oder weniger vor-

[1]) Siehe Erkl. 925.
[2]) „ Experiment 149.
[3]) „ Erkl. 926.
[4]) „ Experiment 135.

handen, nicht aber bei Dampf- und Wasserheizungen. Es schützt nicht ein sog. hermetischer Ofenverschluss, denn ein solcher ist nicht zu bewerkstelligen, sondern nur ein gut ziehender Schornstein und die Vermeidung einer jeglichen Einrichtung, welche eine Abzugsverminderung bezweckt. Wie sehr letzteres zu beachten ist, erhellt aus folgendem, im letzten Winter in Homburg vorgekommenen Fall:

An einem der so beliebten amerikanischen Oefen wurde abends der Zug, wie gewöhnlich, verringert (abgestellt). Hierbei hatte der Hausherr nachgesehen, ob die Kohlenfüllung für die Nacht reiche und dabei aus Versehen die Ofenthür nicht vollkommen geschlossen. Nach ganz kurzer Zeit erkrankten die in der Nähe schlafenden Kinder an Kohlenoxydvergiftung, konnten aber, da die Einwirkung nicht lange gedauert hatte, von dem herbeigerufenen Arzt durch das einzige Gegenmittel, d. i. frische Luft, bald wieder hergestellt werden. In diesem Fall strömte durch die nicht vollkommen geschlossene Ofenthür eine reichliche Menge Luft in den noch heissen Ofen ein, dehnte sich durch die Erwärmung aus und drang, da der Abzug nach dem Kamin vermindert war, mit Kohlenoxyd vermischt zum grossen Teil wieder zur Ofenthür heraus, welcher Vorgang sich, solange die Ofenthür offen bleibt, bis zum Erkalten des Ofens fortsetzt.

Auch ist zu beachten, dass beim Löschen von starkem Kohlenfeuer durch Wasser Kohlenoxydbildung stattfindet, welche, je nach den räumlichen Verhältnissen, auch für Feuerwehrleute gefährlich werden kann:

$$\underset{\text{Kohle}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Da nun das Kohlenoxyd weder Geruch noch Geschmack besitzt, so wird seine Anwesenheit gewöhnlich erst an der Wirkung erkannt, welche in Schläfrigkeit, dumpfen Kopfschmerzen und Uebelkeit besteht.

Um aber die Gegenwart von Kohlenoxyd nachzuweisen, eignet sich ein, in dem betreffenden Raum aufgehängter und mit einer Lösung von Palladiumchlorür ($PdCl_2$) befeuchteter Leinwand- oder Fliesspapierstreifen. Es ist aber hierbei zu bedenken, dass das Schwarzwerden des Palladiumchlorürs ausser von Kohlenoxyd auch noch von Wasserstoff und von Leuchtgas bewirkt wird, so dass diese Reaktion nicht ausschliesslich die Gegenwart von Kohlenoxydgas anzeigt.

oxyd, Carbonyloxyd oder Phosgengas ($COCl_2$). An der Luft lässt es sich entzünden und verbrennt dann mit sehr heisser blauer [1]) Flamme zu Kohlensäureanhydrid, vermag aber die Verbrennung anderer Körper nicht zu unterhalten [2]).

5). Das Kohlenoxyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wirkt auf eine Reihe von Metalloxyden reduzierend [3]). Bei hoher Temperatur zerfällt es in seine Elementarbestandteile, wobei sich der freigestellte Sauerstoff mit einem Teil des Kohlenoxyds zu Kohlensäureanhydrid verbindet, während der ausgeschiedene Kohlenstoff isoliert bleibt.

6). Das Kohlenoxyd ist giftig und kann ohne Gefahr nicht eingeatmet werden. Schon in Mengen von 1—1½ Volumenprozent der Luft beigemischt, erzeugt es sofort heftige Kopfschmerzen und bewirkt schon nach kurzer Zeit den Tod [4]).

---

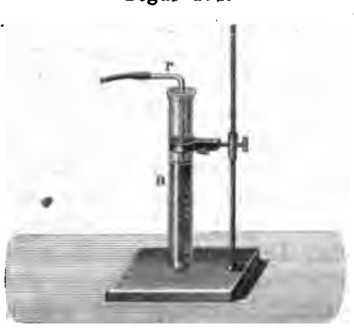
[1]) Siehe Erkl. 927 und Experiment 150.
[2]) „ die Experimente 150, 151 u. 132.
[3]) „ Experiment 152.
[4]) „ Erkl. 928.

Frage 299. Wie kann man die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür experimentell anschaulich machen?

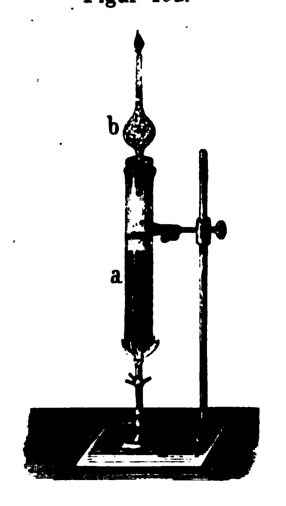
Antwort. Die Absorption des Kohlenoxyds (CO) durch Kupferchlorür ($CuCl_2$) kann man auf folgende Weise experimentell anschaulich machen:

Experiment 149. Man fülle eine Reagensröhre a, siehe Fig. 191, etwa ½ voll

Figur 191.



Figur 192.



mit einer Lösung von circa 3 Teilen Kupferchlorür $[CuCl_2]$ [1]), 2 Teilen Chlorwasserstoffsäure und 5 Teilen Wasser und leite mittels der Röhre r in dieselbe längere Zeit Kohlenoxydgas unter wiederholtem Schütteln des mit dem Daumen verschlossenen Reagenscylinders a. Man hüte sich aber hierbei vor dem Einatmen von Kohlenoxydgas und führe daher diese Operation unter einem guten Abzug oder wenigstens im Freien aus.

Ist die Kupferchlorürlösung mit Kohlenoxydgas vollkommen gesättigt, was man daran erkennt, dass der Daumen nach dem Umschütteln nicht mehr haftet, so entferne man durch Einblasen von Luft in den oberen Cylinderteil das darin befindliche Kohlenoxyd und verschliesse dann, wie in der Figur 192 dargestellt ist, den Reagenscylinder a mit einem durchbohrten Kork, welcher mit einer etwas Baumwolle enthaltenden, spitz ausgezogenen Kugelröhre b versehen ist. Erwärmt man jetzt die Kupferchlorürlösung in a, siehe Fig. 192, so entweicht das absorbierte Kohlenoxyd unter schwachem Schäumen wieder und brennt oben an der Röhre b, wenn eine Flamme genähert wird.

---

[1]) Siehe Erkl. 929.

Erkl. 929. Ein zu vorstehendem Experiment 149 genügend reines Kupferchlorür lässt sich sehr leicht auf folgende Weise darstellen: Man löse in ca. 10 Teilen Wasser 2 Teile schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, $CuSO_4$) und füge zu dieser Lösung etwas Kupferdrehspäne oder Kupferblechschnitzel und so lange Kochsalz, als die Flüssigkeit in der Wärme aufzulösen vermag. Dann erhalte man letztere ca. 10 Minuten in lebhaftem Kochen und giesse die noch heisse Flüssigkeit in das 10fache Volumen kalten Wassers. Es scheidet sich dann das entstandene, in Wasser unlösliche Kupferchlorür in Gestalt eines zarten weissen Pulvers aus. Nachdem man die Flüssigkeit zum Absetzen des Kupferchlorürs eine Zeit lang der Ruhe überlassen hat, giesse man das Wasser ab.

Frage 300. Welche Versuche eignen sich zur Veranschaulichung der Brennbarkeit des Kohlenoxyds?

Antwort. Um eine grosse, weithin sichtbare Kohlenoxydflamme zu erhalten, kann man wie folgt verfahren:

Figur 193.



Experiment 150. Man fülle einen geräumigen Glascylinder in der pneumatischen Wanne mit Kohlenoxydgas und hebe denselben, nachdem man ihn unter Wasser mit einer Glasplatte verschlossen hat, aus der Wanne heraus. Entfernt man dann den Verschluss und entzündet das Kohlenoxyd unter gleichzeitigem Eingiessen von Wasser, siehe Fig. 193, so verbrennt das von letzterem aus dem Cylinder verdrängte Kohlenoxyd mit grosser blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid:

$$CO + O = CO_2$$

Zur Veranschaulichung der Kohlenoxydverbrennung in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff eignet sich der folgende Versuch:

Figur 194.



Experiment 151. Mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gasometer oder mit einem Kohlenoxydentwickeler verbinde man mittels Gummischlauch eine unten hakenförmig gebogene und mit enger Ausströmungsöffnung versehene Glasröhre R, siehe Fig. 194, und entzünde das ausströmende Kohlenoxydgas.

Senkt man hierauf die Röhre R mit der brennenden Flamme, wie in der Fig. 194 dargestellt ist, unter gleichzeitiger Verstärkung des Kohlenoxydstroms in einen mit Sauerstoff gefüllten Glascylinder C, so vollzieht sich der Verbrennungsprozess des Kohlenoxyds besonders lebhaft.

Giesst man, nachdem der Sauerstoff in dem Glascylinder C verbraucht und die Kohlenoxydflamme erloschen ist, etwas Barytwasser in denselben, so entsteht beim Umschütteln ein weisser Niederschlag von Baryumcarbonat. Setzt man der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure zu, so löst sich der Niederschlag unter Aufbrausen wieder auf, was beweist, dass das Kohlenoxyd zu Kohlensäureanhydrid verbrannt ist:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Barythydrat, Kohlensäureanhydrid, Kohlensaurer Baryt, Wasser

$$BaCO_3 + 2\,HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaurer Baryt, Chlorwasserstoffsäure, Chlorbaryum, Kohlensäureanhydrid, Wasser

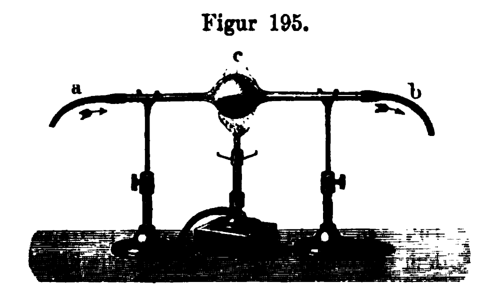
---

Frage 301. Welcher Versuch beweist, dass Kohlenoxyd auf Metalloxyde reduzierend wirkt?

Antwort. Dass Kohlenoxyd (CO) auf Metalloxyde reduzierend wirkt, beweist folgender Versuch:

Experiment 152. Man bringe in die Kugel c, siehe Fig. 195, einer aus schwer schmelzbarem Glas hergestellten und auf zwei

Figur 195.



Erkl. 930. Es ist zweckmässig, bei nebenstehendem Experiment 152 das Erkalten des infolge Reduktion aus dem Kupferoxyd erhaltenen metallischen Kupfers unter einem schwachen Strom von Kohlenoxyd eintreten zu lassen, da sich das rotbraune Kupfer beim Abkühlen durch den Sauerstoff der bei b etwa eintretenden atmosphärischen Luft sehr leicht wieder oberflächlich oxydiert und dunkel färbt.

Erkl. 931. Die reduzierende Eigenschaft des Kohlenoxyds ist für die Metallurgie und besonders für die Eisengewinnung sehr wichtig. Die oxydischen Erze sind mit Kohle gemischt, welche zum Teil durch den eingeblasenen Sauerstoff der Luft zu Kohlensäureanhydrid verbrennt, während ein anderer, rotglühender Teil Kohle das Kohlensäureanhydrid wieder zu Kohlenoxyd reduziert. Das letztere steigt zu den weniger heissen Teilen des Hochofens empor und wirkt auf die dort befindlichen Metalloxyde reduzierend. Die dabei entwickelte Wärme trägt dann gleichzeitig mit zur Temperatursteigerung bei. Aber auch in den inneren Schichten des eingebrachten Gemenges aus Erz und Kohle findet infolge unvollkommener Verbrennung eine direkte Bildung von Kohlenoxyd statt, und ist es nach den Untersuchungen von *Le Play*, *Ebelmann*, *Bunsen* u. a. m. hauptsächlich das Kohlenoxyd, welches die Reduktion der Erze bewirkt.

Trägern ruhenden Röhre etwas zerriebenes Kupferoxyd (CuO) und lasse dann bei a einen langsamen Strom von getrocknetem Kohlenoxydgas eintreten. Erhitzt man nun mittels einer Gasflamme, wie in der Fig. 195 dargestellt ist, das Kupferoxyd in der Kugel c nur eine kurze Zeit zur Rotglut und lässt hierauf dasselbe unter fortdauerndem Kohlenoxydstrom erkalten [1]), so wird man finden, dass das schwarze Kupferoxyd durch das über dasselbe hinweggeleitete Kohlenoxyd zu rotbraunem, metallischem Kupfer reduziert worden ist:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} = \underset{\text{Metallisches Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO_2}$$

Leitet man während des Versuchs das bei b austretende Gas in Barytwasser, so bestätigt der entstehende weisse Niederschlag die Bildung von Kohlensäureanhydrid.

Wendet man bei Ausführung des vorstehenden Experiments andere Metalloxyde an, z. B. Bleioxyd, Zinnoxyd oder Eisenoxyd etc. [2]), so vollzieht sich die Reduktion wie folgt:

$$\text{Bleioxyd} = PbO + CO = Pb + CO_2$$
$$\text{Zinnoxyd} = SnO_2 + 2CO = Sn + 2CO_2$$
$$\text{Eisenoxyd} = Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

[1]) Siehe Erkl. 930.
[2]) „ „ 931.

δ). Ueber die Verwertung des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 302. Welche Verwertung findet das Kohlenoxyd?

Erkl. 932. Ausser den zur Kohlenoxydbildung benutzten cylindrischen Oefen, sogen. Gasregeneratoren, wendet man auch noch die Siemensschen Oefen an. In denselben wird das durch Verbrennung bei mangelhaftem Luftzutritt gebildete Kohlenoxyd durch Kanäle geleitet, welche mit Steingittern versehen sind. Da letztere beständig glühend erhalten werden, so ge-

Antwort. Ausser zu wissenschaftlichen Zwecken wird das Kohlenoxyd auch in der Industrie, und zwar in nicht unbedeutender Menge verwertet. Man verbrennt die zur direkten Verbrennung ungeeigneten und früher wertlos gewesenen Materialien, wie erdige Stein- und Braunkohlen, in sog. Gasregeneratoren [1])

[1]) Siehe Erkl. 932.

langt schliesslich das Kohlenoxyd in heissem Zustand und unter Zufuhr von vorgewärmter Luft in der Weise in einem besonderen Raum zur Verbrennung, dass recht lange und zu vielen Zwecken, wie zur Glasfabrikation etc., besonders geeignete Flammen erzielt werden.

bei ungenügendem Luftzutritt zu Kohlenoxyd und leitet dann mittels Röhren das noch glühend heisse Gas in die Oefen, in welchen es unter Zuführung von Luft verbrennt [1]). Auch sammelt man in vielen Etablissements das bei metallurgischen Prozessen entstehende Kohlenoxydgas, um es unter Zuführung von Luft zu Kessel- und Ofenheizungen als Brennmaterial zu benutzen.

[1]) Siehe Erkl. 932.

ε). Ueber die Entdeckung des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 303. Was kann man über die Entdeckung des Kohlenoxyds im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des Kohlenoxyds (CO) kann man im allgemeinen folgendes erwähnen:

Bereits 1716 erwähnte *Hoffmann* die schädliche Wirkung der Kohlendämpfe.

Als besondere Gasart wurde das Kohlenoxyd 1774 von *Priestley* entdeckt und 1776 von *Lasonne* durch Glühen eines Gemisches von Zinkoxyd und Holzkohle [1]) dargestellt.

Auch *Woodhouse* beobachtete gegen Ende des 18. Jahrhunderts, dass aus glühenden Holzkohlen sich ein eigentümliches Gas entwickele.

Der Name „Kohlenoxyd" wurde dem neuentdeckten Gas von *Cruikshank* gegeben, als er 1802 bei einer genaueren Untersuchung dessen Sauerstoffgehalt erkannte.

[1]) Siehe Erkl. 923.

b). Ueber das Kohlensäureanhydrid oder Kohlendioxyd.

Formel = CO_2 oder $C{<}^{O}_{O}$ (C doppelt gebunden an je ein O) Molekulargewicht = 44.

α). Ueber das Vorkommen des Kohlensäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 304. Wie findet sich das Kohlensäureanhydrid in der Natur?

Erkl. 933. Das Kohlensäureanhydrid (CO_2) führt, da eine freie Kohlensäure (H_2CO_3)

Antwort. Das Kohlensäureanhydrid [CO_2] [1]) findet sich in der Natur

[1]) Siehe Erkl. 933.

nicht existiert, auch noch die Bezeichnungen: Kohlensäure, Kohlensäuregas; latein. = Acidum carbonicum; französ. = Acide carbonique; englisch = Carbonic acid; arabisch = Sciarrho el fahm; u. s. w. Ausser diesen Namen hatte man dem Kohlensäureanhydrid in früherer Zeit noch folgende Benennungen gegeben: Fixe Luft, Air fixe, Luftsäure, Acide äerien, Gas sylvestre, Air méphitique, u. s. w.

Erkl. 934. Besonders reichliche Kohlensäureanhydridströme entweichen der Erde bei Trier und an vielen Stellen der Eifel (Kyll-Thal), des Hochwaldgebirges und der Rheingegend (die bei Brohl am Rhein der Erde entströmende Menge Kohlensäureanhydrid beträgt täglich ca. 300 Kilo), ferner bei Eger, Pyrmont (sog. Dunsthöhle), bei Neapel (Grotta canina, Hundsgrotte) u. s. w.

in grossen Mengen und allgemein verbreitet.

Als freies Gas bildet es einen Bestandteil unserer Atmosphäre[1]) und entweicht fortwährend an vielen Orten aus Erdspalten, Mineralquellen und Vulkanen, und zwar oft in mächtigen Strömen.

In gebundenem Zustand, d. i. in Form von kohlensauren Verbindungen, findet sich das Kohlensäureanhydrid in ungeheueren Massen; so hauptsächlich als kohlensaurer Kalk (Kreide, Kalkstein, Marmor, Dolomit), kohlensaure Magnesia (Magnesit) etc. etc., aus welchen oft die Gesteinsmassen ganzer Gebirge bestehen[2]).

[1]) Siehe Abschnitt 5).
[2]) „ Erkl. 934.

β). Ueber die Bildung und Darstellung des Kohlensäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 305. Auf welche Weise kommt eine Bildung von Kohlensäureanhydrid zustande?

Erkl. 935. Dass die bei der Verbrennung, Oxydation, Fäulnis und Verwesung organischer Stoffe oder kohlenstoffhaltiger Körper gebildeten Gase in der Regel Kohlensäureanhydrid enthalten, kann man dadurch nachweisen, dass man derartige Gase zur Zersetzung etwa gebildeter kohlensaurer Verbindungen zuerst durch verdünnte Schwefelsäure und dann in Barytwasser leitet. Der in letzterem entstehende Niederschlag von kohlensaurem Baryt beweist dann das Vorhandensein von Kohlensäureanhydrid.

Antwort. Die Bildung des Kohlensäureanhydrids (CO_2) kommt auf die mannigfachste Weise zustande.

Hiervon sind im allgemeinen zu erwähnen:

1). Seine Bildung auf synthetischem Weg, d. i. durch direkte Vereinigung der Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff[1]):

2). seine Bildung bei der Atmung[2]);

3). sein Entstehen bei der Verbrennung, Oxydation, Fäulnis und Verwesung aller organischen oder kohlenstoffhaltigen Körper überhaupt[3]),

4). seine Bildung bei der Gährung[4]),

5). seine Bildung beim Glühen von Metalloxyden und Kohle[5]), und

6). seine Bildung bei der Zersetzung kohlensaurer Salze durch Säuren[6]).

[1]) Siehe Experiment 153.
[2]) „ Experiment 154.
[3]) „ Erkl. 935.
[4]) „ Experiment 155.
[5]) „ „ 156.
[6]) „ „ 157.

Frage 306. Wie kann man die synthetische Bildung des Kohlensäureanhydrids experimentell zeigen?

Antwort. Wird mit glühendem Kohlenstoff Sauerstoff in Berührung gebracht, so findet in Form einer, unter grosser

Wärmeentwickelung sich vollziehenden Verbrennung eine direkte Vereinigung beider Elemente zu Kohlensäureanhydrid, d. i. eine synthetische Kohlensäureanhydridbildung statt:

$$C + O = CO_2$$

Diese synthetische Kohlensäureanhydridbildung kann man wie folgt experimentell zeigen:

Experiment 153. Man verbinde das mit Sauerstoff gefüllte Gasometer a, siehe Fig. 196, mit der Kugelröhre b, welche kleine Stückchen Holzkohle enthält und in das mit Baryt- oder Kalkwasser gefüllte Becherglas c eintaucht.

Lässt man nun aus dem Gasometer a Sauerstoffgas in die Kugelröhre b eintreten, so entweicht dasselbe aus dem Barytwasser[1]) des Becherglases c, unverbunden und ohne jeglichen Niederschlag in demselben zu erzeugen. Erhitzt man aber mittels einer Gasflamme die Kugel der Röhre b gleichzeitig auf Rotglut, so vollzieht sich unter lebhafter Glüherscheinung die synthetische Kohlensäureanhydridbildung, indem sich der Sauerstoff mit Kohlenstoff verbindet. Es verbrennt die Kohle vollständig und im Barytwasser[2]) bildet sich ein weisser Niederschlag:

$$\underset{\text{Barythydrat}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO_2} = \underset{\text{Baryumcarbonat}}{BaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 936.
[2]) „ „ 937.

Erkl. 936. Füllt man bei nebenstehendem Experiment 153 das Becherglas c, siehe Fig. 196, mit blauer Lackmustinktur, so bleibt dieselbe, wenn Sauerstoff über die Kohlen strömt, unverändert. Die Lackmustinktur färbt sich aber sofort rot, sobald durch Erhitzen der Kohlen die Kohlensäureanhydridbildung eingeleitet wird.

Erkl. 937. Wendet man statt Barytwasser bei nebenstehendem Experiment 153 Kalkwasser an, so findet folgende Umsetzung statt:

$$\underset{\text{Calciumhydrat}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO_2} = \underset{\text{Kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

(Siehe Erkl. 938.)

Erkl. 938. Dass die im Baryt- bezw. Kalkwasser entstandenen Niederschläge kohlensaure Verbindungen sind, kann man in der Weise bestätigen, dass man dieselben entweder trennt und dann in verdünnte Salpetersäure bringt, oder dass man das Baryt- bezw. Kalkwasser mit den Niederschlägen durch Salpetersäure direkt ansäuert. In beiden Fällen findet die Auflösung des Niederschlags unter Aufbrausen bezw. Entweichen des Kohlensäureanhydrids statt.



Figur 196.



Frage 307. Wie kann man verfahren, um sich davon zu überzeugen, dass bei der Atmung Kohlensäureanhydrid gebildet wird?

Antwort. Um sich davon zu überzeugen, dass bei der Atmung Kohlensäureanhydrid (CO_2) gebildet wird, kann man folgendermassen verfahren:

Experiment 154. Man nehme 2 Flaschen von je 1 Liter Inhalt und fülle eine mit ausgeatmeter Luft, indem man einen nicht zu engen und bis zum Boden der Flasche reichenden Gummischlauch in den Mund nimmt und dann einige Zeit in der Weise atmet, dass man durch die Nase ein- und durch den Mund bezw. den Gummischlauch ausatmet. Entfernt man hierauf den Gummischlauch aus der Flasche, giesst nun in dieselbe 50 kbcm Barytwasser, verschliesst und schüttelt sie dann einige Zeit gehörig durch, so trübt sich das Barytwasser sehr stark und es setzt sich ein deutlich erkennbarer Niederschlag von kohlensaurem Baryt ab, welcher durch das Kohlensäureanhydrid der ausgeatmeten Luft gebildet worden ist.

Giesst man jetzt in die zweite, reine atmosphärische Luft enthaltende[1]) gleichgrosse Glasflasche ebenfalls 50 kbcm Barytwasser von derselben Stärke, so wird man wahrnehmen, dass beim Durchschütteln nur eine unbedeutende Trübung bezw. ein viel geringerer Niederschlag entsteht, die atmosphärische Luft also vor der Einatmung nur wenig Kohlensäureanhydrid enthalten hatte[2]). Man kann nun, wenn man die gebildeten Niederschläge nebeneinander betrachtet, leicht erkennen, dass bei der Atmung bedeutende Kohlensäureanhydridmengen gebildet werden.

[1]) Siehe Erkl. 939.
[2]) „ „ 940.

Erkl. 939. Um sicher zu gehen, dass bei nebenstehendem Experiment 154 die zweite Flasche mit reiner atmosphärischer Luft gefüllt ist, empfiehlt es sich, die Flasche vollkommen mit Wasser zu füllen und dann in der freien Atmosphäre zu entleeren.

Erkl. 940. Reine atmosphärische Luft enthält 0,04 und ausgeatmete Luft 4,38 Volumenprozent Kohlensäureanhydrid. Es wird also bei der Atmung das 100 fache des in der eingeatmeten Luft enthaltenen Kohlensäureanhydrids gebildet (siehe Erkl. 542).

Frage 308. Mittels welchen Versuchs kann man eine durch Gährung bewirkte Kohlensäureanhydridbildung experimentell veranschaulichen?

Antwort. Eine durch Gährung bewirkte Kohlensäureanhydridbildung kann man in der Weise veranschaulichen, dass man eine Zuckerlösung mit Hefe versetzt und das sich allmählich entwickelnde Gas in Barytwasser leitet.

Experiment 155. Zu diesem Zweck bringe man in einen Glaskolben a, siehe Fig. 197, zu einer Lösung von circa 20 Gramm Honig in 200 Gramm schwach lauwarmem Wasser 10 Gramm Hefe, verschliesse den Glaskolben

Erkl. 941. Der Honig besteht hauptsächlich aus Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$), welcher sich bei der Einwirkung der Hefe in Alkohol und Kohlensäureanhydrid spaltet:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_6O}$$

Wendet man aber gewöhnlichen, sog. Rohr- oder Rübenzucker an, so dauert es etwas länger, bis die Kohlensäureanhydridentwickelung eintritt,

indem sich der Rohr- oder Rübenzucker in Berührung mit Hefe unter Wasseraufnahme zunächst, und bevor er zersetzt wird, in Traubenzucker verwandelt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$
Rohrzucker — Wasser — Traubenzucker

Figur 197.

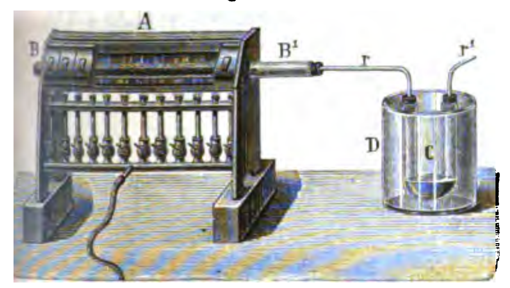


a mit einem durchbohrten Kork, welcher mit einer Sicherheits- und einer Leitungsröhre versehen ist, von denen die letztere in einen mit Barytwasser gefüllten Glascylinder b eintaucht. Es findet dann infolge eintretender Gährung in dem Kolben a eine lebhafte Entwickelung eines Gases statt, welches durch den in der Barytlösung in b reichlich entstehenden weissen Niederschlag als Kohlensäureanhydrid charakterisiert wird.

(Siehe Erkl. 941.)

Frage 309. Welcher Versuch veranschaulicht eine Kohlensäureanhydridbildung aus Metalloxyden und Kohle?

Figur 198.



Erkl. 942. Man nimmt an, dass das bei nebenstehendem Experiment 156 durch Glühen eines Gemenges von Bleiglätte (Bleioxyd, PbO) und Kohle entwickelte Kohlensäureanhydrid das Endprodukt zweier aufeinanderfolgenden chemischen Prozesse ist, nämlich, a). dass sich die Kohle zunächst zu Kohlenoxyd und b). letztere sich dann wieder unter Reduktion neuer Bleioxydmengen weiter zu Kohlensäureanhydrid oxydiert:

a). $PbO + C = Pb + CO$
Bleioxyd — Kohle — Blei — Kohlenoxyd

b). $CO + PbO = Pb + CO_2$
Kohlenoxyd — Bleioxyd — Blei — Kohlensäureanhydrid

Antwort. Eine Kohlensäureanhydridbildung aus Metalloxyden und Kohle veranschaulicht folgender Versuch:

Experiment 156. Man vermische gepulverte Bleiglätte und Holzkohlenpulver zu gleichen Volumen, fülle damit eine Verbrennungsröhre BB', welche bei B zugeschmolzen und bei B' durch die Röhre r mit der etwas konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden U-Röhre C verbunden ist. Erhitzt man dann, wie in der Fig. 198 dargestellt ist, die Röhre BB' in dem Lampenofen A zur Rotglut, so entweicht bei r' ein kräftiger Strom durch die Schwefelsäure in D getrockneten Kohlensäureanhydrids, welches sich wie folgt bildet[1]):

$$2\,PbO + C = 2\,Pb + CO_2$$
Bleioxyd — Kohlenstoff — Blei — Kohlensäureanhydrid

Befestigt man an Stelle der U-Röhre C ein Stückchen Glasrohr und leitet dann das der Röhre BB'r entströmende Gas in Barytwasser, welches man in das Gefäss D gegossen hat, so entsteht in letzterem ein reichlicher weisser Niederschlag von kohlensaurem Baryt ($BaCO_3$), was beweist, dass das entwickelte Gas Kohlensäureanhydrid ist[2]).

---

[1]) Siehe Erkl. 942.
[2]) „ „ 943.

mit Kohle, so nimmt der chemische Prozess folgenden Verlauf:

ZnO	+	C	=	Zn	+	CO
Zinkoxyd		Kohle		Zink		Kohlenoxyd

Erkl. 924. Die Anfügung der Kondensationsröhre C ist bei Ausführung des Experiments 148 nicht unbedingt nötig. Dieselbe hat nur den Zweck, hauptsächlich das dem angewendeten Material in der Regel anhaftende und durch das Erhitzen verdampfende Wasser zu absorbieren und gleichzeitig zu ermöglichen, die Kohlenoxydentwickelung verfolgen zu können.

weicht bei r^1 als Endprodukt der eingetretenen chemischen Reaktion Kohlenoxyd:

$CaCO_3$	+	C	=	CaO	+	$2\,CO$
Kohlensaures Calcium		Kohle		Calciumoxyd		Kohlenoxyd

γ). Ueber die Eigenschaften des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 298. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften des Kohlenoxyds im allgemeinen?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Kohlenoxyds (CO), welches aus 42,86 % Kohlenstoff und 57,14 % Sauerstoff besteht, sind im allgemeinen folgende:

1). Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas und hat ein spezifisches Gewicht von 14,0 auf Wasserstoff = 1 und von 0,9674 auf atmosphärische Luft = 1 bezogen. Bei 0° und einem Barometerdruck von 766 mm wiegt 1 Liter desselben = 1,2510 Gramm.

2). Es ist schwierig zu kondensieren und geht bei einer Temperatur von — 193,1° bei gewöhnlichem Barometerdruck und bei einer Kälteeinwirkung von — 35° unter einem Druck von 300 Atmosphären in den flüssigen Zustand über.

3). Von Wasser wird das Kohlenoxyd nur wenig, von Alkohol mehr [1]) und von Kupferchlorür in beträchtlicher Menge absorbiert [2]).

4). Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kohlenoxyd gegen Sauerstoff indifferent. Wird aber ein derartiges Gemisch durch die Flamme oder den elektrischen Funken entzündet, so erfolgt die Verbindung zu Kohlensäureanhydrid unter heftiger Explosion [3]). Mit Chlor vereinigt sich das Kohlenoxyd bei Einwirkung von Sonnenlicht [4]) zu Chlorkohlen-

Erkl. 925. Ueber die Löslichkeit des Kohlenoxyds in Wasser und Alkohol gibt folgende Tabelle Aufschluss.

Bei einem Barometerstand von 760 mm löst

bei einer Temperatur von:		1 Vol. Wasser:		1 Vol. Alkohol:
	=	Volumen Kohlenoxydgas:		
0° Cels.	=	0,03287	=	0,20443
4° „	=	0,02987	=	0,20443
10° „	=	0,02635	=	0,20443
15° „	=	0,02432	=	0,20443
20° „	=	0,02312	=	0,20443

Erkl. 926. Um die explosive Eigenschaft eines Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff auf experimentellem Weg zu veranschaulichen, kann man die in Antwort der Frage 85 angegebenen Methoden benutzen.

Erkl. 927. Die blaue Flamme, welche man besonders über Holzkohlenfeuer beobachtet, rührt von verbrennendem Kohlenoxyd her.

Erkl. 928. Die giftige Wirkung des Kohlenoxyds findet durch die fast täglich vorkommenden Unglücksfälle volle Bestätigung. Mit der Anschauung, dass ein Gehalt von 0,25 % Kohlenoxyd in der Luft nicht nachteilig sei, wird zweifelsohne zu viel gewagt, besonders in den Fällen, wo es sich um einen längeren Aufenthalt in einer solchen Atmosphäre handelt.

Man geht nun nicht zu weit, wenn man sagt, dass keine der im Gebrauch befindlichen Heizungen den Zweck erfüllt, eine derartig vollständige Verbrennung des Heizmaterials zu bewirken, dass eine Kohlenoxydbildung nicht stattfindet. Die Gefahr des Eindringens von Kohlenoxyd in die Wohnungen ist daher bei allen direkten Heizungen mehr oder weniger vor-

---

[1]) Siehe Erkl. 925.
[2]) „ Experiment 149.
[3]) „ Erkl. 926.
[4]) „ Experiment 135.

handen, nicht aber bei Dampf- und Wasserheizungen. Es schützt nicht ein sog. hermetischer Ofenverschluss, denn ein solcher ist nicht zu bewerkstelligen, sondern nur ein gut ziehender Schornstein und die Vermeidung einer jeglichen Einrichtung, welche eine Abzugsverminderung bezweckt. Wie sehr letzteres zu beachten ist, erhellt aus folgendem, im letzten Winter in Homburg vorgekommenen Fall:

An einem der so beliebten amerikanischen Oefen wurde abends der Zug, wie gewöhnlich, verringert (abgestellt). Hierbei hatte der Hausherr nachgesehen, ob die Kohlenfüllung für die Nacht reiche und dabei aus Versehen die Ofenthür nicht vollkommen geschlossen. Nach ganz kurzer Zeit erkrankten die in der Nähe schlafenden Kinder an Kohlenoxydvergiftung, konnten aber, da die Einwirkung nicht lange gedauert hatte, von dem herbeigerufenen Arzt durch das einzige Gegenmittel, d. i. frische Luft, bald wieder hergestellt werden. In diesem Fall strömte durch die nicht vollkommen geschlossene Ofenthür eine reichliche Menge Luft in den noch heissen Ofen ein, dehnte sich durch die Erwärmung aus und drang, da der Abzug nach dem Kamin vermindert war, mit Kohlenoxyd vermischt zum grossen Teil wieder zur Ofenthür heraus, welcher Vorgang sich, solange die Ofenthür offen bleibt, bis zum Erkalten des Ofens fortsetzt.

Auch ist zu beachten, dass beim Löschen von starkem Kohlenfeuer durch Wasser Kohlenoxydbildung stattfindet, welche, je nach den räumlichen Verhältnissen, auch für Feuerwehrleute gefährlich werden kann:

$$\underset{\text{Kohle}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Da nun das Kohlenoxyd weder Geruch noch Geschmack besitzt, so wird seine Anwesenheit gewöhnlich erst an der Wirkung erkannt, welche in Schläfrigkeit, dumpfen Kopfschmerzen und Uebelkeit besteht.

Um aber die Gegenwart von Kohlenoxyd nachzuweisen, eignet sich ein, in dem betreffenden Raum aufgehängter und mit einer Lösung von Palladiumchlorür ($PdCl_2$) befeuchteter Leinwand- oder Fliesspapierstreifen. Es ist aber hierbei zu bedenken, dass das Schwarzwerden des Palladiumchlorürs ausser von Kohlenoxyd auch noch von Wasserstoff und von Leuchtgas bewirkt wird, so dass diese Reaktion nicht ausschliesslich die Gegenwart von Kohlenoxydgas anzeigt.

oxyd, Carbonyloxyd oder Phosgengas ($COCl_2$). An der Luft lässt es sich entzünden und verbrennt dann mit sehr heisser blauer [1]) Flamme zu Kohlensäureanhydrid, vermag aber die Verbrennung anderer Körper nicht zu unterhalten [2]).

5). Das Kohlenoxyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wirkt auf eine Reihe von Metalloxyden reduzierend [3]). Bei hoher Temperatur zerfällt es in seine Elementarbestandteile, wobei sich der freigestellte Sauerstoff mit einem Teil des Kohlenoxyds zu Kohlensäureanhydrid verbindet, während der ausgeschiedene Kohlenstoff isoliert bleibt.

6). Das Kohlenoxyd ist giftig und kann ohne Gefahr nicht eingeatmet werden. Schon in Mengen von 1—1½ Volumenprozent der Luft beigemischt, erzeugt es sofort heftige Kopfschmerzen und bewirkt schon nach kurzer Zeit den Tod [4]).

---

[1]) Siehe Erkl. 927 und Experiment 150.
[2]) „ die Experimente 150, 151 u. 132.
[3]) „ Experiment 152.
[4]) „ Erkl. 928.

Frage 299. Wie kann man die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür experimentell anschaulich machen?

Antwort. Die Absorption des Kohlenoxyds (CO) durch Kupferchlorür ($CuCl_2$) kann man auf folgende Weise experimentell anschaulich machen:

Experiment 149. Man fülle eine Reagensröhre a, siehe Fig. 191, etwa ½ voll

Figur 193.

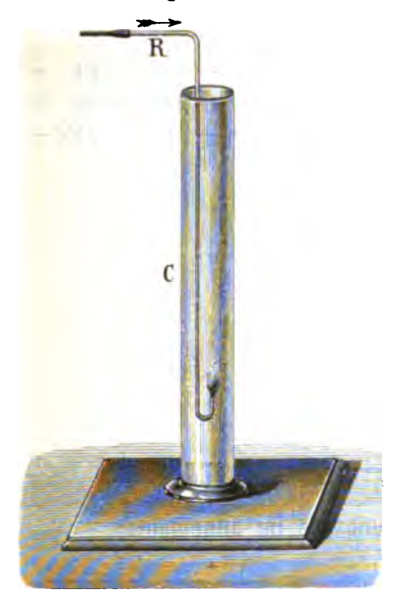


Experiment 150. Man fülle einen geräumigen Glascylinder in der pneumatischen Wanne mit Kohlenoxydgas und hebe denselben, nachdem man ihn unter Wasser mit einer Glasplatte verschlossen hat, aus der Wanne heraus. Entfernt man dann den Verschluss und entzündet das Kohlenoxyd unter gleichzeitigem Eingiessen von Wasser, siehe Fig. 193, so verbrennt das von letzterem aus dem Cylinder verdrängte Kohlenoxyd mit grosser blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid:

$$CO + O = CO_2$$

Zur Veranschaulichung der Kohlenoxydverbrennung in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff eignet sich der folgende Versuch:

Figur 194.



Experiment 151. Mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gasometer oder mit einem Kohlenoxydentwickeler verbinde man mittels Gummischlauch eine unten hakenförmig gebogene und mit enger Ausströmungsöffnung versehene Glasröhre R, siehe Fig. 194, und entzünde das ausströmende Kohlenoxydgas.

Senkt man hierauf die Röhre R mit der brennenden Flamme, wie in der Fig. 194 dargestellt ist, unter gleichzeitiger Verstärkung des Kohlenoxydstroms in einen mit Sauerstoff gefüllten Glascylinder C, so vollzieht sich der Verbrennungsprozess des Kohlenoxyds besonders lebhaft.

Giesst man, nachdem der Sauerstoff in dem Glascylinder C verbraucht und die Kohlenoxydflamme erloschen ist, etwas Barytwasser in denselben, so entsteht beim Umschütteln ein weisser Niederschlag von Baryumcarbonat. Setzt man der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure zu, so löst sich der Niederschlag unter Aufbrausen wieder auf, was beweist, dass das Kohlenoxyd zu Kohlensäureanhydrid verbrannt ist:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Barythydrat, Kohlensäureanhydrid, Kohlensaurer Baryt, Wasser

$$BaCO_3 + 2\,HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaurer Baryt, Chlorwasserstoffsäure, Chlorbaryum, Kohlensäureanhydrid, Wasser

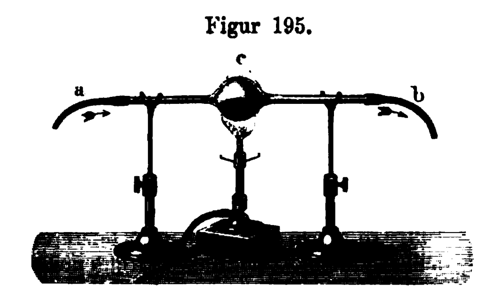
---

Frage 301. Welcher Versuch beweist, dass Kohlenoxyd auf Metalloxyde reduzierend wirkt?

Antwort. Dass Kohlenoxyd (CO) auf Metalloxyde reduzierend wirkt, beweist folgender Versuch:

Experiment 152. Man bringe in die Kugel c, siehe Fig. 195, einer aus schwer schmelzbarem Glas hergestellten und auf zwei

Figur 195.



Erkl. 930. Es ist zweckmässig, bei nebenstehendem Experiment 152 das Erkalten des infolge Reduktion aus dem Kupferoxyd erhaltenen metallischen Kupfers unter einem schwachen Strom von Kohlenoxyd eintreten zu lassen, da sich das rotbraune Kupfer beim Abkühlen durch den Sauerstoff der bei b etwa eintretenden atmosphärischen Luft sehr leicht wieder oberflächlich oxydiert und dunkel färbt.

Erkl. 931. Die reduzierende Eigenschaft des Kohlenoxyds ist für die Metallurgie und besonders für die Eisengewinnung sehr wichtig. Die oxydischen Erze sind mit Kohle gemischt, welche zum Teil durch den eingeblasenen Sauerstoff der Luft zu Kohlensäureanhydrid verbrennt, während ein anderer, rotglühender Teil Kohle das Kohlensäureanhydrid wieder zu Kohlenoxyd reduziert. Das letztere steigt zu den weniger heissen Teilen des Hochofens empor und wirkt auf die dort befindlichen Metalloxyde reduzierend. Die dabei entwickelte Wärme trägt dann gleichzeitig mit zur Temperatursteigerung bei. Aber auch in den inneren Schichten des eingebrachten Gemenges aus Erz und Kohle findet infolge unvollkommener Verbrennung eine direkte Bildung von Kohlenoxyd statt, und ist es nach den Untersuchungen von *Le Play*, *Ebelmann*, *Bunsen* u. a. m. hauptsächlich das Kohlenoxyd, welches die Reduktion der Erze bewirkt.

Trägern ruhenden Röhre etwas zerriebenes Kupferoxyd (CuO) und lasse dann bei a einen langsamen Strom von getrocknetem Kohlenoxydgas eintreten. Erhitzt man nun mittels einer Gasflamme, wie in der Fig. 195 dargestellt ist, das Kupferoxyd in der Kugel c nur eine kurze Zeit zur Rotglut und lässt hierauf dasselbe unter fortdauerndem Kohlenoxydstrom erkalten[1]), so wird man finden, dass das schwarze Kupferoxyd durch das über dasselbe hinweggeleitete Kohlenoxyd zu rotbraunem, metallischem Kupfer reduziert worden ist:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} = \underset{\text{Metallisches Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO_2}$$

Leitet man während des Versuchs das bei b austretende Gas in Barytwasser, so bestätigt der entstehende weisse Niederschlag die Bildung von Kohlensäureanhydrid.

Wendet man bei Ausführung des vorstehenden Experiments andere Metalloxyde an, z. B. Bleioxyd, Zinnoxyd oder Eisenoxyd etc.[2]), so vollzieht sich die Reduktion wie folgt:

$$\text{Bleioxyd} = PbO + CO = Pb + CO_2$$
$$\text{Zinnoxyd} = SnO_2 + 2\,CO = Sn + 2\,CO_2$$
$$\text{Eisenoxyd} = Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$

[1]) Siehe Erkl. 930.
[2]) „ „ 931.

δ). Ueber die Verwertung des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 302. Welche Verwertung findet das Kohlenoxyd?

Antwort. Ausser zu wissenschaftlichen Zwecken wird das Kohlenoxyd auch in der Industrie, und zwar in nicht unbedeutender Menge verwertet. Man verbrennt die zur direkten Verbrennung ungeeigneten und früher wertlos gewesenen Materialien, wie erdige Stein- und Braunkohlen, in sog. Gasregeneratoren[1])

Erkl. 932. Ausser den zur Kohlenoxydbildung benutzten cylindrischen Oefen, sogen. Gasregeneratoren, wendet man auch noch die Siemensschen Oefen an. In denselben wird das durch Verbrennung bei mangelhaftem Luftzutritt gebildete Kohlenoxyd durch Kanäle geleitet, welche mit Steingittern versehen sind. Da letztere beständig glühend erhalten werden, so ge-

[1]) Siehe Erkl. 932.

langt schliesslich das Kohlenoxyd in heissem Zustand und unter Zufuhr von vorgewärmter Luft in der Weise in einem besonderen Raum zur Verbrennung, dass recht lange und zu vielen Zwecken, wie zur Glasfabrikation etc., besonders geeignete Flammen erzielt werden.

bei ungenügendem Luftzutritt zu Kohlenoxyd und leitet dann mittels Röhren das noch glühend heisse Gas in die Oefen, in welchen es unter Zuführung von Luft verbrennt [1]). Auch sammelt man in vielen Etablissements das bei metallurgischen Prozessen entstehende Kohlenoxydgas, um es unter Zuführung von Luft zu Kessel- und Ofenheizungen als Brennmaterial zu benutzen.

[1]) Siehe Erkl. 932.

ε). Ueber die Entdeckung des Kohlenoxyds im allgemeinen.

Frage 303. Was kann man über die Entdeckung des Kohlenoxyds im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Ueber die Entdeckung des Kohlenoxyds (CO) kann man im allgemeinen folgendes erwähnen:

Bereits 1716 erwähnte *Hoffmann* die schädliche Wirkung der Kohlendämpfe.

Als besondere Gasart wurde das Kohlenoxyd 1774 von *Priestley* entdeckt und 1776 von *Lasonne* durch Glühen eines Gemisches von Zinkoxyd und Holzkohle [1]) dargestellt.

Auch *Woodhouse* beobachtete gegen Ende des 18. Jahrhunderts, dass aus glühenden Holzkohlen sich ein eigentümliches Gas entwickele.

Der Name „Kohlenoxyd“ wurde dem neuentdeckten Gas von *Cruikshank* gegeben, als er 1802 bei einer genaueren Untersuchung dessen Sauerstoffgehalt erkannte.

[1]) Siehe Erkl. 923.

---

b). Ueber das Kohlensäureanhydrid oder Kohlendioxyd.

Formel = CO_2 oder $C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ Molekulargewicht = 44.

α). Ueber das Vorkommen des Kohlensäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 304. Wie findet sich das Kohlensäureanhydrid in der Natur?

Antwort. Das Kohlensäureanhydrid [CO_2][1]) findet sich in der Natur

[1]) Siehe Erkl. 933.

Erkl. 933. Das Kohlensäureanhydrid (CO_2) führt, da eine freie Kohlensäure (H_2CO_3)

nicht existiert, auch noch die Bezeichnungen: Kohlensäure, Kohlensäuregas; latein. = Acidum carbonicum; französ. = Acide carbonique; englisch = Carbonic acid; arabisch = Sciarrho el fahm; u. s. w. Ausser diesen Namen hatte man dem Kohlensäureanhydrid in früherer Zeit noch folgende Benennungen gegeben: Fixe Luft, Air fixe, Luftsäure, Acide äerien, Gas sylvestre, Air méphitique, u. s. w.

Erkl. 934. Besonders reichliche Kohlensäureanhydridströme entweichen der Erde bei Trier und an vielen Stellen der Eifel (Kyll-Thal), des Hochwaldgebirges und der Rheingegend (die bei Brohl am Rhein der Erde entströmende Menge Kohlensäureanhydrid beträgt täglich ca. 300 Kilo), ferner bei Eger, Pyrmont (sog. Dunsthöhle), bei Neapel (Grotta canina, Hundsgrotte) u. s. w.

in grossen Mengen und allgemein verbreitet.

Als freies Gas bildet es einen Bestandteil unserer Atmosphäre[1]) und entweicht fortwährend an vielen Orten aus Erdspalten, Mineralquellen und Vulkanen, und zwar oft in mächtigen Strömen.

In gebundenem Zustand, d. i. in Form von kohlensauren Verbindungen, findet sich das Kohlensäureanhydrid in ungeheueren Massen; so hauptsächlich als kohlensaurer Kalk (Kreide, Kalkstein, Marmor, Dolomit), kohlensaure Magnesia (Magnesit) etc. etc., aus welchen oft die Gesteinsmassen ganzer Gebirge bestehen[2]).

---

[1]) Siehe Abschnitt 5).
[2]) „ Erkl. 934.

β). Ueber die Bildung und Darstellung des Kohlensäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 305. Auf welche Weise kommt eine Bildung von Kohlensäureanhydrid zustande?

Erkl. 935. Dass die bei der Verbrennung, Oxydation, Fäulnis und Verwesung organischer Stoffe oder kohlenstoffhaltiger Körper gebildeten Gase in der Regel Kohlensäureanhydrid enthalten, kann man dadurch nachweisen, dass man derartige Gase zur Zersetzung etwa gebildeter kohlensaurer Verbindungen zuerst durch verdünnte Schwefelsäure und dann in Barytwasser leitet. Der in letzterem entstehende Niederschlag von kohlensaurem Baryt beweist dann das Vorhandensein von Kohlensäureanhydrid.

Antwort. Die Bildung des Kohlensäureanhydrids (CO_2) kommt auf die mannigfachste Weise zustande.

Hiervon sind im allgemeinen zu erwähnen:

1). Seine Bildung auf synthetischem Weg, d. i. durch direkte Vereinigung der Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff[1]):
2). seine Bildung bei der Atmung[2]);
3). sein Entstehen bei der Verbrennung, Oxydation, Fäulnis und Verwesung aller organischen oder kohlenstoffhaltigen Körper überhaupt[3]),
4). seine Bildung bei der Gährung[4]),
5). seine Bildung beim Glühen von Metalloxyden und Kohle[5]), und
6). seine Bildung bei der Zersetzung kohlensaurer Salze durch Säuren[6]).

---

[1]) Siehe Experiment 153.
[2]) „ Experiment 154.
[3]) „ Erkl. 935.
[4]) „ Experiment 155.
[5]) „ „ 156.
[6]) „ „ 157.

Frage 306. Wie kann man die synthetische Bildung des Kohlensäureanhydrids experimentell zeigen?

Antwort. Wird mit glühendem Kohlenstoff Sauerstoff in Berührung gebracht, so findet in Form einer, unter grosser

Wärmeentwickelung sich vollziehenden Verbrennung eine direkte Vereinigung beider Elemente zu Kohlensäureanhydrid, d. i. eine synthetische Kohlensäureanhydridbildung statt:

$$C + O = CO_2$$

Diese synthetische Kohlensäureanhydridbildung kann man wie folgt experimentell zeigen:

Experiment 153. Man verbinde das mit Sauerstoff gefüllte Gasometer a, siehe Fig. 196, mit der Kugelröhre b, welche kleine Stückchen Holzkohle enthält und in das mit Baryt- oder Kalkwasser gefüllte Becherglas c eintaucht.

Lässt man nun aus dem Gasometer a Sauerstoffgas in die Kugelröhre b eintreten, so entweicht dasselbe aus dem Barytwasser[1]) des Becherglases c, unverbunden und ohne jeglichen Niederschlag in demselben zu erzeugen. Erhitzt man aber mittels einer Gasflamme die Kugel der Röhre b gleichzeitig auf Rotglut, so vollzieht sich unter lebhafter Glüherscheinung die synthetische Kohlensäureanhydridbildung, indem sich der Sauerstoff mit Kohlenstoff verbindet. Es verbrennt die Kohle vollständig und im Barytwasser[2]) bildet sich ein weisser Niederschlag:

$Ba(OH)_2$	+	CO_2	=	$BaCO_3$	+	H_2O
Barythydrat		Kohlensäureanhydrid		Baryumcarbonat		Wasser

Erkl. 936. Füllt man bei nebenstehendem Experiment 153 das Becherglas c, siehe Fig. 196, mit blauer Lackmustinktur, so bleibt dieselbe, wenn Sauerstoff über die Kohlen strömt, unverändert. Die Lackmustinktur färbt sich aber sofort rot, sobald durch Erhitzen der Kohlen die Kohlensäureanhydridbildung eingeleitet wird.

Erkl. 937. Wendet man statt Barytwasser bei nebenstehendem Experiment 153 Kalkwasser an, so findet folgende Umsetzung statt:

$Ca(OH)_2$	+	CO_2	=	$CaCO_3$	+	H_2O
Calciumhydrat		Kohlensäureanhydrid		Kohlensaurer Kalk		Wasser

(Siehe Erkl. 938.)

Erkl. 938. Dass die im Baryt- bezw. Kalkwasser entstandenen Niederschläge kohlensaure Verbindungen sind, kann man in der Weise bestätigen, dass man dieselben entweder trennt und dann in verdünnte Salpetersäure bringt, oder dass man das Baryt- bezw. Kalkwasser mit den Niederschlägen durch Salpetersäure direkt ansäuert. In beiden Fällen findet die Auflösung des Niederschlags unter Aufbrausen bezw. Entweichen des Kohlensäureanhydrids statt.

[1]) Siehe Erkl. 936.
[2]) „ „ 937.


Figur 196.



Figur 202.



Figur 203.



Figur 204.

sphärische Luft, so sinkt es, wie in nachstehenden Experimenten gezeigt ist, in derselben zu Boden [1]), lässt sich, ähnlich einer Flüssigkeit, aus einem Gefäss in das andere giessen und mittels eines Hebers herüberziehen:

Experiment 160. Man befestige in den Schlingen eines staffelförmig gebogenen Drahts kleine Wachskerzchen und hänge dieselben, wie in der Figur 202 gezeigt ist, brennend in ein geräumiges hohes Becherglas. Leitet man dann mittels einer Glasröhre Kohlensäureanhydrid in das Becherglas, so verlöschen die Wachskerzchen von unten anfangend der Reihe nach, indem sich das Becherglas unter Verdrängung der atmosphärischen Luft vom Boden aus mehr und mehr mit Kohlensäureanhydridgas füllt.

Experiment 161. Von zwei Glascylindern a und b, siehe Fig. 203, ist a mit Kohlensäureanhydrid gefüllt, während b atmosphärische Luft enthält. Ein eingesenktes brennendes Kerzchen verlöscht daher in a und brennt in b weiter. Neigt man nun, wie in der Figur 203 gezeigt ist, den Cylinder a allmählich über die Oeffnung des Cylinders b, so fliesst das schwerere Kohlensäureanhydrid, ähnlich einer Flüssigkeit, in den Cylinder b und verdrängt die in demselben befindliche atmosphärische Luft. Ein nun in die Cylinder gereichtes brennendes Kerzchen verlöscht in b und brennt in a weiter, wo jetzt an Stelle des ausgegossenen Kohlensäureanhydridgases atmosphärische Luft eingetreten ist.

Experiment 162. Man hänge in einen höherstehenden grossen Glascylinder A, siehe Fig. 204, welcher mit Kohlensäureanhydrid gefüllt ist, den kürzeren, aber bis zum Boden des Cylinders reichenden Schenkel einer gebogenen Glasröhre C und sauge mit dem Munde an dem längeren Röhrenende so lange, bis ein saurer Geschmack anzeigt, dass auch die Röhre mit Kohlensäuregas vollkommen gefüllt ist. Bringt man dann, ohne die Röhre C aus dem Cylinder A zu heben, unter die Heberöffnung rasch den kleinen Cylinder B, so füllt sich derselbe sehr bald mit ausfliessendem Kohlensäureanhydrid, und eine in denselben gehaltene brennende Kerze verlöscht.

---

[1]) Siehe Erkl. 956.

Erkl. 956. In der Dunsthöhle bei Pyrmont und der Grotta canina (Hundsgrotte) bei Neapel können Menschen noch ohne Gefahr umhergehen, während Hunde, Katzen und andere kleine Tiere darin ersticken. Es sammelt sich nämlich das darin vorkommende Kohlensäureanhydrid infolge des hohen spezifischen Gewichts hauptsächlich am Boden und bildet eine unsichtbare und nur bis zu einer gewissen Höhe reichende Schicht, über welche die Menschen mit dem Kopf hinausragen, was bei jenen Tieren nicht der Fall ist.

Diesem Umstand verdankt auch die Grotta canina ihren Namen.

Frage 314. Warum darf man Keller, in welchen Gärungen stattfinden, nur mit grösster Vorsicht betreten?

Antwort. Weil bei der alkoholischen Gärung eine grosse Menge Kohlensäureanhydrid entwickelt wird, welches, wie vorstehende Experimente 160 bis 162 zeigen, seines hohen spezifischen Gewichts halber, unter Verdrängung der atmosphärischen Luft, zu Boden sinkt. Es findet sich daher, besonders wenn die Kelleröffnungen sehr hoch liegen und gar geschlossen sind, sehr häufig eine solche Masse Kohlensäureanhydrid in den Gärkellern vor, dass man dieselben nur mit grösster Vorsicht betreten darf, indem man sonst Gefahr läuft, zu ersticken.

Man pflegt sich deshalb von der Beschaffenheit der Luft derartiger Räume, bevor man sie betritt, in der Regel dadurch zu überzeugen, dass man in dieselben mittels einer Stange eine brennende Kerze senkt oder flammendes Stroh hineinwirft. Verlöschen diese, so ist der Raum ohne vorherige Lufterneuerung nicht zugänglich.

(Siehe Erkl. 957.)

Erkl. 957. Bei der Prüfung der in Gärkellern oder Brunnenschachten und andern tief gelegenen Räumen enthaltenen Luft auf den Gehalt an Kohlensäureanhydrid mittels brennender Körper ist zu beachten, dass das Fortbrennen der letzteren eine vollständige Gefahrlosigkeit für die Atmung noch nicht beweist. Es erlischt nämlich ein brennender Körper in atmosphärischer Luft erst dann, wenn der Kohlensäureanhydridgehalt 25 Volumenprozent erreicht hat, während der längere Aufenthalt in einer Luft mit einem Kohlensäureanhydridgehalt von nur 2 % schon beunruhigende Zufälle erzeugen kann.

Frage 315. Auf welche Weise wird die Verflüssigung des Kohlensäureanhydrids ausgeführt?

Antwort. Wird Kohlensäureanhydridgas unter Abkühlung einem starken Druck ausgesetzt, so verflüssigt sich dasselbe [1]).

Dieses wird in der Regel in der Weise ausgeführt, dass man mittels einer guten Druckpumpe fortwährend trockenes Kohlensäureanhydridgas (CO_2) in ein flaschenförmiges und mit Ventil versehenes, eisernes Gefäss presst.

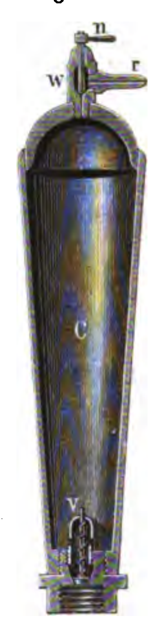
[1]) Siehe Erkl. 958.

Erkl. 958. Das flüssige Kohlensäureanhydrid kommt auch in der Natur in geringen Mengen vor. Es findet sich nämlich nicht selten in Form sehr kleiner Blasen in vielen Mineralien, wie Quarz (Bergkristall), Topas, Saphir, Augit, Olivin u. s. w. eingeschlossen.

Figur 205.



Figur 206.



Hierzu benutzt man unter andern den durch die Figur 205 dargestellten Nattererschen Apparat, welcher in der Hauptsache besteht: Aus dem solid gebauten, festen Gestell A, der daran befestigten, starken Druckpumpe B mit der auf derselben festgeschraubten, eisernen Kondensationsflasche C und dem, die Pumpe bewegenden Getriebe D. Der Pumpenstiefel hat bei s einen nach dem Innern führenden Röhrenansatz, welcher durch einen Gummischlauch mit einem Kohlensäureanhydridentwickler verbunden ist.

Das Schwungrad D, welches mittels der an der Kurbel befestigten Hebelstange t in einer Umdrehung den Pumpenkolben einmal auf- und abwärts bewegt, führt hierbei denselben regelmässig bis unter die Mündung des Ansatzes s, in welchem Zeitpunkt dann jedesmal das Kohlensäureanhydridgas in den Pumpenstiefel strömt, um durch die folgende Aufwärtsbewegung nach dem Kondensationsgefäss C gepresst zu werden.

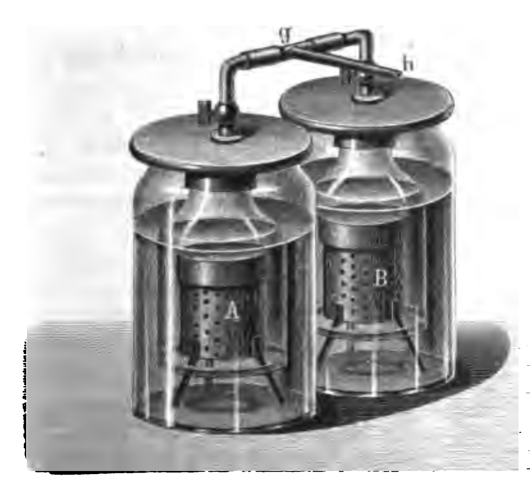
Erkl. 959. Das verflüssigte Kohlensäureanhydrid ist im Deutschen Reich nach einer Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 20. März 1883 nur dann zum Versand auf den Eisenbahnen zugelassen, wenn es in solchen Behältern aus Schweisseisen eingeschlossen ist, die bei einer amtlichen Prüfung einen Druck von 250 Atmosphären ausgehalten haben (siehe Erkl. 960).

Erkl. 960. Das bereits verflüssigte Kohlensäureanhydrid übt bei einer Temperatur von 0° C. einen Druck von 26 Atmosphären aus, welcher beim Erwärmen auf 30° C. bis auf 74 Atmosphären steigt.

Das Kondensationsgefäss C wird mittels Eis, welches sich in einem Blechmantel befindet, gekühlt (siehe Fig. 205). An demselben ist unten das Ventil v angebracht, siehe Fig. 206, welches sich bei jeder Einpressung von Gas hebt, um sich beim Abwärtsgehen des Pumpenkolbens sofort wieder von selbst zu schliessen, während oben die Vorrichtung w befestigt ist, mittels welcher man durch Auf- und Niederdrehen der Druckschraube n aus der enggebohrten Röhre r Kohlensäureanhydrid ausströmen lassen kann.

Der Kondensator C, dessen Raumgehalt bekannt ist, wird vor der Füllung gewogen, um von Zeit zu Zeit den Inhalt feststellen zu können, da es gefährlich ist, den Kondensator mehr als bis höchstens $^2/_3$ zu füllen [1]). Die ersten Mengen Kohlensäureanhydridgas lässt man so lange bei r entweichen, bis sicher angenommen werden kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat durch Kohlensäuregas verdrängt ist.


Figur 207.



Zur Entwickelung des in grosser Menge erforderlichen Kohlensäureanhydridgases benutzt man verschiedenartig eingerichtete, der Döbereinerschen Zündmaschine [2]) mehr oder weniger ähnliche Apparate. Ein solcher nach *v. Gorup-Besanez* ist durch die Fig. 207 dargestellt.

In zwei grossen Gefässen, welche mit einer Mischung aus gleichen Teilen Chlorwasserstoffsäure und Wasser gefüllt sind,

---

[1]) Siehe Erkl. 959.
[2]) „ Fig. 71 und Experiment 50.

hängen zwei, oben durch die Röhre g miteinander verbundene Glasglocken über zwei mit Marmorstücken gefüllten und durchlöcherten Kupfergefässen AB. Die Marmorstücke tauchen, sobald die Hahnen offen stehen, ähnlich wie bei der Döbereinerschen Zündmaschine das Zink, in die Säuremischung und die Kohlensäureanhydridentwickelung geht vor sich.

Bevor das Gas aus der Röhre h zum Kompressionsapparat gelangt, durchstreicht es zur Reinigung von mitgerissener Säure eine mit Stücken von saurem kohlensaurem Natrium ($NaHCO_3$) gefüllte U-Röhre, und zum Zweck der Trocknung eine 2 ½ cm weite und 1 m lange Röhre, welche mit Chlorcalciumstücken gefüllt ist. In letzterer Röhre ist zur Verhinderung des Vordringens von Chlorcalciumstücken nach der Pumpe ein Baumwoll- oder Filzpfropfen vorgelegt [1]).

[1]) Siehe Erkl. 961.

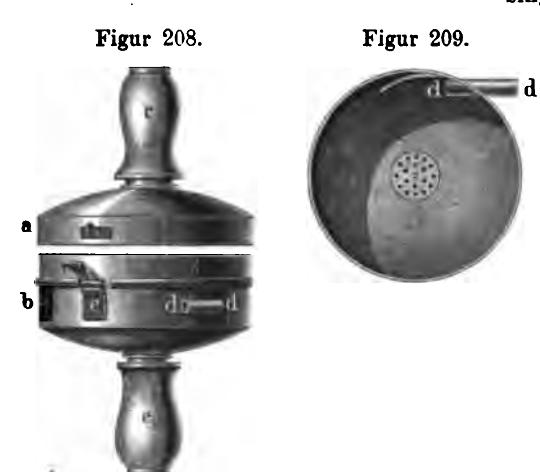
Erkl. 961. Mit dem Nattererschen Apparat werden in circa 2 Stunden (3000—3500 Umdrehungen des Schwungrads) ungefähr 300 bis 350 Gramm verflüssigtes Kohlensäureanhydrid erhalten. Bei dem Pumpen ist aber stets darauf zu achten, dass sowohl die Pumpe als auch das Kondensationsgefäss nicht warm werden. Sollte dieses aber der Fall sein, so muss das Pumpen so lange eingestellt werden, bis wieder durch Eis eine genügende Abkühlung erzielt ist.

Frage 316. Wie kann man die Ueberführung von flüssigem Kohlensäureanhydrid in festes experimentell zeigen?

Antwort. Man benutze zu diesem Zweck eine von *Natterer* angegebene Messingblechbüchse, siehe Fig. 208.

Dieselbe besteht aus den zwei Hälften a und b, welche mit den hohlen, offenen, mit Holz [1]) bekleideten Handgriffen c c¹ versehen sind und durch Umdrehen und Niederlegen der Verschlusseinrichtung e aneinander befestigt werden können. Bei a und b, wo die Wölbung der Blechbüchsenteile beginnt, sind Böden eingelegt, siehe Fig. 209, welche gegenüber den Handgrifföffnungen siebartig durchlöchert sind. Ausserdem befindet sich an der Büchsenhälfte b die Röhre d d, welche bei verschlossenem Apparat zwischen den Siebböden mündet.

Figur 208. Figur 209.



Experiment 163. Man stecke nun die Röhre r eines mit der Vorrichtung w nach unten gekehrten und mit flüssigem Kohlensäureanhydrid gefüllten Behälters C, siehe Fig. 206, in die Oeffnung der Röhre d d

[1]) Siehe Erkl. 962.

Erkl. 962. Die Nattererscbe Metallbüchse, welche zur Darstellung festen Kohlensäureanhydrids benutzt wird, kühlt sich bei dem Gebrauch so stark ab, dass, wenn man die Metallfläche mit der flachen Hand berührt, die Haut daran festfriert und in Fetzen haftet. Man fasse daher den Apparat während des Gebrauchs nicht anders als an den schützenden Holzgriffen an.

Erkl. 963. Mischt man in einem geräumigen Porzellantiegel 1 Löffel voll schneeartiges Kohlensäureanhydrid mit 10—20 Tropfen Aether zu einem dicken Brei und giesst dann zu dem letzteren etwas Quecksilber, so erstarrt dasselbe infolge der auftretenden, grossen Kälte und lässt sich, mit einer Drahtzange auf einen Ambos gebracht, mittels eines Hammers zu einer silberähnlichen Platte breitschlagen.

einer Nattererschen Büchse, siehe Fig. 208, welche an den Holzgriffen festgehalten wird, und öffne etwa 5 Sekunden lang die Ventilschraube n, siehe Fig. 206. Es verdampft dann das mit ziemlicher Gewalt und unter Zerstäuben in die Nattererscbe Büchse einströmende flüssige Kohlensäureanhydrid und erzeugt dabei eine solche Kälte, dass ein Teil desselben zu weissen Wolken erstarrt, welche als schneeartige Masse von den Siebböden zurückgehalten wird und nach dem Oeffnen der Büchse auf einen Teller geschüttet werden kann[1]).

Das so erhaltene starre Kohlensäureanhydrid kann schneeballähnlich geformt werden und erzeugt, lose auf die Hand gelegt, kein grosses Kältegefühl, indem die feste Masse infolge rascher Verdampfung beständig von einer, die innige Berührung verhindernden Gasschicht umgeben ist. Drückt man dasselbe aber fest auf, so erzeugt es auf der Hand einen empfindlichen Kälteschmerz und Blasen.

[1]) Siehe Erkl. 963.

Frage 317. Welche Versuche bestätigen, dass das Kohlensäureanhydrid weder die Verbrennung noch die Atmung zu unterhalten vermag?

Erkl. 964. Da sich das Kohlensäureanhydrid aus seinen Elementen unter beträchtlicher Wärmeentwickelung bildet, so bedarf es auch, wenn es lediglich durch Wärme wieder zersetzt werden soll, einer sehr hohen Temperatur. Es enthält denn auch das durch eine, bis zum Weichwerden erhitzte Porzellanröhre geleitete Kohlensäureanhydrid nur Spuren von Sauerstoff und Kohlenoxyd. Die Zersetzungstemperatur des Kohlensäureanhydrids liegt daher so hoch, dass sie von der durch eine gewöhnliche Verbrennung entwickelten Wärme nicht erreicht wird. Es kann also das Kohlensäureanhydrid den zu einer Verbrennung erforderlichen Sauerstoff nicht liefern.

Erkl. 965. Auf der Eigenschaft des Kohlensäureanhydrids, die Verbrennung zu unterdrücken, beruht auch zum Teil die Wirkung der Feuerlöschapparate „Exstinktore“. In denselben wird durch Vermischen von doppeltkohlensaurem Natrium und Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Natrium Kohlensäureanhydrid entwickelt, welches die Flüssigkeit mit grosser Gewalt in das Feuer treibt. Es wirken nun, abgesehen von dem starken

Antwort. Dass das Kohlensäureanhydrid weder die Verbrennung[1]) noch die Atmung zu unterhalten vermag, bestätigt, wie nachstehende Versuche zeigen, das Verlöschen einer brennenden Kerze und das Ersticken eines lebenden Tieres in diesem Gas.

Experiment 164. Man fülle einen aufrechtstehenden, geräumigen Glascylinder mit Kohlensäureanhydridgas und senke in denselben eine an einem Draht befestigte, brennende Kerze. Es verlöscht dann die Flamme in dem Augenblick, wo sie in die Kohlensäureanhydrid-Atmosphäre eintaucht. Nimmt man jetzt den mit Kohlensäureanhydrid gefüllten Glascylinder in die Hand und kehrt denselben in der Weise über einer Kerzenflamme um, als wollte man eine Flüssigkeit auf dieselbe giessen, so verlöscht die Flamme ebenfalls, indem das spezifisch schwerere Kohlensäureanhydridgas, ähnlich einer Flüssigkeit, auf die Flamme niedersinkt und die ihr Sauerstoff zuführende atmosphärische Luft aus der Umgebung verdrängt[2]).

[1]) Siehe Erkl. 964.
[2]) „ „ 965.

Anprall, einesteils sowohl das Kohlensäuregas als auch die Flüssigkeit auf die Flammen erstickend und löschend, und andernteils das gelöste schwefelsaure Natrium schützend gegen das Entzünden bereits gelöschter und anderer, dem Feuerherd naher, noch unversehrter Gegenstände.

Figur 210.



Erkl. 966. Die Ausführung des vorstehenden Experiments 165 ist als Tierquälerei nicht zu betrachten, da die Maus in dem Augenblick, wo das Kohlensäureanhydrid sie erreicht, vollständig betäubt wird.

Will man mit der Maus auch noch einen Wiederbelebungsversuch demonstrieren, so hebe man dieselbe, sobald sie bewegungslos geworden ist, sofort wieder aus der Kohlensäureanhydrid-Atmosphäre des Glascylinders a heraus und halte sie dann in die Nähe der Ausströmungsöffnung eines offenen Sauerstoffgasometers. Die Maus erholt sich dann sehr rasch wieder und springt davon.

Experiment 165. Um zu zeigen, dass die Lungen der Tiere ebensowenig wie die Flamme einer brennenden Kerze im stande sind, dem Kohlensäureanhydrid den zur Atmung erforderlichen Sauerstoff zu entziehen, schiebe man eine bis auf den Boden eines geräumigen und hohen Glascylinders a reichende Leitungsröhre b, siehe Fig. 210, durch ein Stück durchlochten Pappdeckel und befestige dasselbe mittels eines untergeschobenen Stücks Kork etwa in der Mitte der Röhre b.

Hierauf verbinde man die Leitungsröhre b durch Gummischlauch mit einem Kohlensäureanhydrid-Entwickler und bringe dann eine lebende Maus in den Glascylinder. Lässt man nun durch Oeffnen des Hahns einen langsamen Strom von Kohlensäureanhydridgas in den Cylinder a eintreten, so lebt die Maus so lange fort, bis die Kohlensäureanhydridschicht ihren Kopf erreicht. Sie wird dann rasch betäubt und erstickt unter wenigen Zuckungen [1]).

[1]) Siehe Erkl. 966.

Frage 318. Wie kann man verfahren, um experimentell zu zeigen, dass Kohlensäureanhydrid von erhitztem Kalium oder Natrium zersetzt wird?

Antwort. Wird Kohlensäureanhydrid über glühendes Kalium oder Natrium geleitet, so entziehen ihm diese den Sauerstoff und der Kohlenstoff wird frei. Es wirken nämlich das Kalium und Natrium infolge ihrer bedeutenden Affinität zum Sauerstoff auf das Kohlensäureanhydrid reduzierend [1]).

Experiment 166. Man bringe ein erbsengrosses Stückchen gut abgetrocknetes und

[1]) Siehe Erkl. 967.

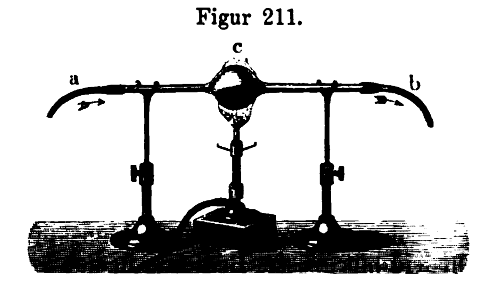
Erkl. 967. Die Zersetzung des Kohlensäureanhydrids unter Abscheidung von Kohlenstoff kann man auch in der Weise ausführen, dass man ein Stück Magnesiumband brennend in eine mit trockenem Kohlensäureanhydrid gefüllte Flasche hält. Das Magnesium brennt dann eine Zeit lang auf Kosten des im Kohlensäureanhydrid enthaltenen Sauerstoffs fort und Kohlenstoff scheidet sich in schwarzen Flocken

ab und vermischt sich mit dem gleichzeitig gebildeten Magnesiumoxyd zu einem grauen Pulver:

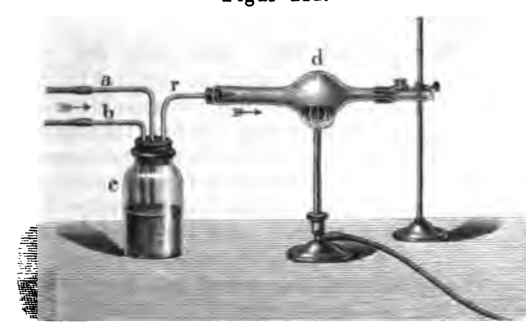
$$2\,Mg + CO_2 = 2\,MgO + C$$

Magnesium, Kohlensäureanhydrid, Magnesiumoxyd, Kohlenstoff

Figur 211.



Figur 212.



Erkl. 968. Das Kalium wird bei nebenstehendem Experiment 167 zu dem Zweck verdampft, damit es sich als feinverteilter Niederschlag, welcher infolgedessen eine grössere Berührungsfläche bietet, an der Glaswand absetzt. Da sich nun Kalium beim Erhitzen unter Zutritt von Luft äusserst leicht oxydiert, so wird das Eindringen der letzteren durch das offene Rohrende des Apparats mittels eingeleiteten und auch stets reduzierend wirkenden Wasserstoffs verhindert.

Erkl. 969. Da sich das bei nebenstehendem Experiment 167 nach dem chemischen Vorgang gebildete Kaliumoxyd sehr leicht mit Kohlensäureanhydrid verbindet, so enthält die Kugel d nach Beendigung des Experiments infolge der Gegenwart überschüssigen Kohlensäureanhydrids kohlensaures Kalium statt Kaliumoxyd:

$$K_2O + CO_2 = K_2CO_3$$

Kaliumoxyd, Kohlensäureanhydrid, Kohlensaures Kalium

von der Rinde befreites Kalium oder Natrium in die Kugel c der Röhre a c b, siehe Fig. 211, und leite durch dieselbe getrocknetes Kohlensäureanhydrid (CO_2). Erhitzt man nun, sobald alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist, die Kugel c mittels einer kräftigen Gasflamme, so findet plötzlich eine lebhafte Glüherscheinung statt, und die Kugel beschlägt sich an der Stelle, wo das Kalium bezw. Natrium gelegen hatte, mit abgeschiedener Kohle (siehe Experim. 167).

Experiment 167. Man bringe, wie *Heumann* empfohlen hat, in die, aus schwer schmelzbarem Glas hergestellte Kugel d des durch die Figur 212 dargestellten Apparats ein vollkommen gereinigtes Kaliumstückchen und verbinde die Kugelröhre d durch die Röhre r mit der Trockenflasche c. Letztere ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen und enthält konzentrierte Schwefelsäure. Die Röhren a und b, von welchen a mit einem Kohlensäureanhydrid-Entwickler und b mit einem Wasserstoffgasometer verbunden wird, reichen bis zum Boden der Flasche c, dagegen die Röhre r nur durch den Kork.

Hierauf lasse man zum Verdrängen der atmosphärischen Luft in der Röhre a etwas Kohlensäuregas austreten, schliesse dann wieder den entsprechenden Hahn und öffne den des Wasserstoffgasometers so weit, dass ein mässiger Gasstrom durch den Apparat geht. Ist nun von dem, den Apparat durchströmenden Wasserstoff auch aus der Kugelröhre d alle atmosphärische Luft verdrängt, so erhitze man das Kalium unter fortdauerndem schwachen Wasserstoffstrom, bis sich das Kalium zu einem schweren grünen, die Kugel d anfüllenden Dampf[1]) verwandelt und sich schliesslich in Form eines metallisch glänzenden Belags an der inneren Kugelwand ansetzt. Schliesst man jetzt den Wasserstoffhahn und öffnet den Kohlensäuregashahn vollständig, so findet in der Kugel d unter intensiver Glüherscheinung wie folgt eine Reduktion des Kohlensäureanhydrids statt[2]) und die Kugel überzieht sich ganz deutlich mit schwarzer blätteriger Kohle:

$$CO_2 + 4\,K = 2\,K_2O + C$$

Kohlensäureanhydrid, Kalium, Kaliumoxyd, Kohlenstoff

(Siehe Erkl. 970.)

[1]) Siehe Erkl. 968.
[2]) „ „ 969.

Erkl. 970. Das Kohlensäureanhydrid wird aber auch durch Wasserstoff reduziert, wenn beide zusammen erhitzt werden.

Leitet man nämlich Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff durch eine rotglühende Röhre, so bilden sich Wasser und Kohlenoxyd:

$$CO_2 + H_2 = H_2O + CO$$

Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff, Wasser, Kohlenoxyd

Frage 319. Wie kann man die Absorption des Kohlensäureanhydrids durch sog. Alkalihydrate anschaulich machen?

Figur 213.



Erkl. 971. Ausser Kalium- und Natriumhydrat absorbieren auch Kalk- und Barythydrat das Kohlensäureanhydrid sehr leicht: Bringt man daher in einen mit Kohlensäureanhydridgas gefüllten Glaskolben etwas Kalkmilch, verschliesst denselben mit dem Ballen der Hand und schüttelt dann tüchtig durch, so haftet der Glaskolben infolge des in demselben durch die Gasabsorption entstandenen luftverdünnten Raums an der Hand fest:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Kalkhydrat, Kohlensäureanhydrid, Kohlensaurer Kalk, Wasser

Antwort. Da die Alkalihydrate in hohem Mass das Bestreben haben, sich mit Kohlensäureanhydrid zu leichtlöslichen Körpern zu verbinden, so nehmen sie aus ihrer Umgebung das Kohlensäureanhydrid mit grosser Begierde in sich auf.

Diese rasche Absorption des Kohlensäureanhydrids durch Alkalihydrate kann man in nachstehender Weise anschaulich machen:

Experiment 168. Man fülle den nicht zu weiten Glascylinder a, siehe Fig. 213, über Quecksilber mit luftfreiem Kohlensäureanhydrid und bringe mittels der Hakenpipette p etwas konzentrierte Kaliumhydratlösung zu demselben. Letzteres wird dadurch bewerkstelligt, dass man das hakenförmige Ende der oben mit dem Finger verschlossenen Pipette p in die durch Quecksilber abgesperrte Glascylinderöffnung reicht und durch kurzes Lüften des Fingers etwas Kaliumhydratlösung zum Ausfliessen bringt. Es steigt dann in dem Cylinder a das Quecksilber der pneumatischen Wanne b mit der darüber befindlichen Kaliumhydratlösung allmählich in die Höhe, indem letztere das Kohlensäureanhydrid absorbiert und mit demselben kohlensaures Kalium und Wasser bildet:

$$2\,KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Kaliumhydrat, Kohlensäureanhydrid, Kohlensaures Kalium, Wasser

Lässt man jetzt, nachdem alles Gas absorbiert ist, bezw. das Quecksilber mit der darüber befindlichen Flüssigkeit den oberen Cylinderteil erreicht hat, mit Hilfe der Hakenpipette etwas konzentrierte Chlorwasserstoffsäure in dem Quecksilber aufsteigen, so zersetzt sich das kohlensaure Kalium wieder und das freigemachte Kohlensäureanhydrid drückt das Quecksilber aus dem Cylinder heraus:

$$K_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O + CO_2$$

Kohlensaures Kalium, Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, Wasser, Kohlensäureanhydrid

(Siehe Erkl. 971.)

δ). Ueber die Verwertung des Kohlensäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 320. Welche Verwertung findet das Kohlensäureanhydrid im allgemeinen?

Antwort. Das Kohlensäureanhydrid findet sowohl in gasförmigem als auch in flüssigem Zustand eine ausgedehnte und sich mehr und mehr steigernde Verwertung [1]).

In gasförmigem Zustand benutzt man das Kohlensäureanhydrid zur Bereitung von kohlensauren Getränken, wie Mineralwasser, Schaumweine etc., indem man es in den Flüssigkeiten unter Anwendung von Druck in reichlichem Mass zur Absorption bringt.

Zur Darstellung des Bleiweisses, der Salicylsäure, des doppelt-kohlensauren Natriums, ferner im Ammoniak-Soda-Prozess, in der Zuckerfabrikation etc. werden grosse Mengen Kohlensäureanhydridgas verwendet.

Als flüssiges Kohlensäureanhydrid, welches bereits Handelsartikel geworden ist, wird dasselbe in der Stahlindustrie zur Erzielung eines hohen Drucks zum Dichten des Stahlgusses [2]), in verschiedener Weise als Betriebskraft [3]) und als Mittel zur Erzeugung grosser Kälte benutzt [4]).

---

[1]) Siehe Erkl. 972.
[2]) „ „ 973.
[3]) „ „ 974.
[4]) „ „ 975.

Erkl. 972. In neuerer Zeit legt man auch mehr Wert darauf, in der Technik natürlich vorkommendes Kohlensäureanhydridgas zu verwenden, so z. B. zur Bleiweissfabrikation. Derartige Anlagen sind denn auch im Brohlthal und an andern Orten bereits ausgeführt.

Erkl. 973. In der Gussstahlfabrik von Krupp in Essen werden mächtige Stahlgefässe, worin sich circa 100 Kilo flüssiges Kohlensäureanhydrid befinden, mit den, die zu dichtenden Stahlgüsse enthaltenden geschlossenen Formen verbunden und erwärmt. Der dann von dem Kohlensäureanhydrid auf die noch weichen Stahlgüsse ausgeübte Druck soll bei 200° Cels. ca. 800 Atmosphären betragen.

Erkl. 974. Das kondensierte Kohlensäureanhydrid wird auch als treibende Kraft benutzt. So wendet man es beim Bierausschank, wo es gleichzeitig konservierend und geschmackverbessernd wirkt, zur Erzielung des nötigen Drucks an. Auch bei den Torpedos hat man es als bewegende Kraft zu verwenden versucht. In Berlin sind die Dampfspritzen mit Metallgefässen versehen, welche flüssiges Kohlensäureanhydrid enthalten, um mit demselben die Maschine so lange zu bewegen, bis der unterdessen geheizte Dampfkessel den erforderlichen Druck abgeben kann.

Erkl. 975. Mit der sich von Tag zu Tag steigernden Verwendung des flüssigen Kohlensäureanhydrids nimmt denn auch die Fabrikation desselben entsprechend zu, so dass der jetzige Preis von 2—3 ℳ das Liter sich im Laufe der Zeit erheblich vermindern dürfte.

ε). Ueber die Entdeckung des Kohlensäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 321. Was ist von der Entdeckung des Kohlensäureanhydrids im allgemeinen erwähnenswert?

Antwort. Im Jahr 1597 bezeichnete *Libavius* als die Ursache des saueren Geschmacks der Mineralwasser (Sauerwasser) eine durch Fäulnis entstandene Säure, einen Geist (spiritus) von grosser Flüchtigkeit.

Ein halbes Jahrhundert später (1640) erwähnt *van Helmont* das Kohlensäureanhydrid als Spiritus sylvestris oder Gas silvestre, welches sich bei der Einwirkung von Säure auf kalkartige Körper und Al-

kalien sowie bei der Gärung bilde, und auf Tiere erstickend wirke.

Genauer untersucht und von der gewöhnlichen atmosphärischen Luft unterschieden wurde das Kohlensäureanhydrid 1757 von *Black*, welcher es auch mit dem Namen „fixe Luft“ belegte.

Die wahre chemische Zusammensetzung des Kohlensäureanhydrids, und dass dasselbe sich bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Körpern infolge eines Oxydationsprozesses bildet, hat 1775 *Lavoisier* erklärt.

(Siehe Erkl. 976.)

Erkl. 976. Das Kohlensäureanhydrid in flüssiger und fester Form darzustellen, ist 1834 Professor *Thilorier* in Paris gelungen.

17). Ueber die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff.

Frage 322. Was ist über die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Man kennt bis jetzt nur zwei Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff, das Cyangas[1] [C_2N_2 oder $(CN)_2$] und das Paracyan[2]) von unbekannter Molekulargrösse (C_xN_x).

Die Verbindung CN = Cyan verhält sich wie ein einwertiges Element, kommt als sog. Cyanradikal in vielen Körpern vor und wird dann auch sehr häufig symbolisch mit Cy oder (CN) bezeichnet. Es hat die Eigenschaft, mit Wasserstoff eine ausserordentlich giftige Säure, d. i. die Cyanwasserstoffsäure [H(CN) oder HCy] und mit Metallen Salze zu bilden, während das weniger wichtige Paracyan als kondensiertes Cyan betrachtet werden kann[3]).

[1]) Siehe Erkl. 977.
[2]) „ „ 978.
[3]) „ „ 979.

Erkl. 977. Der Name „Cyán“ kommt von dem griech. „κυάνεος“ (kyáneos) = dunkelblau. Denselben verdankt das Cyan seiner Eigenschaft, mit Eisen blaue Verbindungen zu bilden.

Erkl. 978. Das Wort „Paracyan“ ist von dem griech. „παρά“ (pará) = über, gegen, und Cyan (κυάνεος) gebildet.

Erkl. 979. Ausführliches über die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff, das Cyan, seine Modifikation und seine Verbindungen findet man im zweiten Teil dieses Lehrbuchs, welcher über die „Organische Chemie“ handelt.

18). Ueber die halogenen Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Frage 323. Wodurch charakterisieren sich die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor im allgemeinen?

Antwort. Die vier Elemente weichen zwar in ihren physikalischen Eigenschaften von einander ab, indem Chlor ein gelbgrünes Gas, Brom eine dunkelrot-

braune Flüssigkeit und Jod einen glänzend schwarzgrauen Körper darstellt[1]), charakterisieren sich aber im allgemeinen durch eine auffallende Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten.

Sie treten in der Regel einwertig auf und bilden sämtlich mit Wasserstoff starke gasförmige, an der Luft rauchende und in Wasser lösliche Säuren.

[1]) Siehe Erkl. 980.

Erkl. 980. Von dem Element Fluor sind die physikalischen Eigenschaften noch nicht bekannt, da es bislang noch nicht gelungen ist, wegen seiner zerstörenden Einwirkung auf die Apparate, freies Fluor in reinem Zustand darzustellen.

Frage 324. Warum nennt man die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor „halogene Elemente“ oder einfach „Halogene“?

Antwort. Weil die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor, die sog. „Halogene“[1]), übereinstimmend die Fähigkeit besitzen, durch unmittelbare Vereinigung mit Metallen salzartige Verbindungen, die sog. „Haloidsalze“[2]) zu liefern.

[1]) Siehe Erkl. 981.
[2]) „ „ 982.

Erkl. 981. Die Bezeichnung „Halogéne“ kommt von dem griech. „ἅλς“ (hals) = Salz, und „γεννάω“ (gennáo) = ich erzeuge, ich bilde.

Erkl. 982. Das Wort „Haloid“ ist gebildet aus dem griech. „ἅλς“ (hals) = Salz, und „εἶδος“ (eidos) = Gestalt oder „εἴδω“ (eido) = ich bin ähnlich.

E. Ueber das Chlor.

Symbol = Cl. Atomgewicht = 35,5. (Einwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Chlors im allgemeinen.

Frage 325. Wie findet sich das Chlor in der Natur?

Antwort. In freiem Zustand findet sich das Chlor[1]) in der Natur nicht, wohl aber in Verbindungen mit andern Elementen und zwar allgemein verbreitet.

So ist es als Chlornatrium (NaCl), Chlorkalium (KCl), Chlormagnesium (MgCl), Chlorcalcium ($CaCl_2$) u. s. w. in dem Meerwasser, dem Steinsalz, den Solquellen in unerschöpflichen Mengen enthalten. Auch in gewissen vulkanischen Gewässern und Dämpfen, an Wasserstoff und an Ammonium und in vielen Mineralien an Silber, Blei etc. gebunden, ist es nicht selten, wie es ebenso in allen tierischen und pflanzlichen Stoffen niemals gänzlich fehlt. Es kann daher das Chlor zu den verbreitetsten Elementen gerechnet werden[2]).

[1]) Siehe Erkl. 983.
[2]) „ „ 984.

Erkl. 983. Die von *Davy* eingeführte Bezeichnung „Chlor“ bezw. „Chlorine“ kommt von dem griech. „χλωρός“ (chlorós) = gelblich grün.

Erkl. 984. Das Element Chlor führt noch folgende Bezeichnungen: dephlogistisierte Salzsäure, oxygenierte oder oxydierte Salzsäure, Halogen (siehe Erkl. 981) u. s. w. In fremden Sprachen führt das Chlor unter andern die Namen: lateinisch = Chlorum; französisch = Chlorine, Murigéne, Acide marin phlogistiqué; englisch = Chlorine; spanisch und italienisch = Cloro.

2). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Chlors im allgemeinen.

Frage 326. Wie kann man Chlor darstellen?

Antwort. Das Chlor kann nur durch Ausscheiden aus seinen Verbindungen gewonnen werden, indem es in freiem Zustand in der Natur nicht vorkommt. Besonders geeignet hierzu sind die Chlorwasserstoffsäure (HCl) und das Chlornatrium (Kochsalz, NaCl).

Man kann daher das Chlor unter anderem darstellen:

1). Durch Zersetzen von Chlorwasserstoffsäure mittels Braunstein (Mangansuperoxyd, siehe Experiment 169);

2). durch Zersetzen von Chlorwasserstoffsäure mittels doppeltchromsauren Kaliums (siehe Experiment 170);

3). durch Zersetzen von Chlorwasserstoffsäure mittels Sauerstoff (siehe Experiment 171);

4). durch Zersetzen von Chlornatrium mittels Schwefelsäure und Mangansuperoxyd (siehe Experiment 172) und

5). durch Zersetzen von Chlorverbindungen auf elektrolytischem Weg (siehe Experiment 173).

Anmerkung 15. Sowohl bei der Darstellung wie bei allen Versuchen mit Chlorgas überhaupt, muss man sich sorgfältig gegen das Einatmen desselben schützen, mithin im Freien vor dem Wind oder unter einem starkziehenden Abzug experimentieren, indem das Chlor auf die Atmungsorgane äusserst nachteilig wirkt (siehe auch Erkl. 521).

Frage 327. Wie gewinnt man das Chlor durch Zersetzen von Chlorwasserstoffsäure mittels Braunstein?

Erkl. 985. Nach einer neueren Untersuchung von *O. T. Christensen* kommt bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Mangansuperoxyd aufeinander die Bildung von Mangantetrachlorid (Mangansuperchlorid, $MnCl_4$) nur bei einer unter 0^0 gelegenen Temperatur zu stande (siehe Antwort der Frage 128).

Antwort. Wird Chlorwasserstoffsäure (HCl) bei gewöhnlicher Temperatur mit Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO_2) in Berührung gebracht, so wird die Chlorwasserstoffsäure in der Weise zersetzt, dass nur ein Teil des Chlorgehalts frei bleibt:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{2\,MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{8\,HCl} = \underset{\text{Manganhexachlorid}}{Mn_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl}$$

Findet aber die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Braunstein aufeinander in der Wärme statt[1]), so verdoppeln sich die freiwerdenden Chlormengen,

[1]) Siehe Erkl. 985.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

370. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.
Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 360. — Seite 353—368.
Mit 16 Figuren.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 360. — Seite 353—368. Mit 16 Figuren.

Inhalt:

Elementar- oder Experimental-Chemie. — Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Chlors (Schluss). — Ueber die Eigenschaften und die Verwertung des Chlors.

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

indem das entstehende Manganhexachlorid direkt weiter in Mangandichlorid zerfällt:

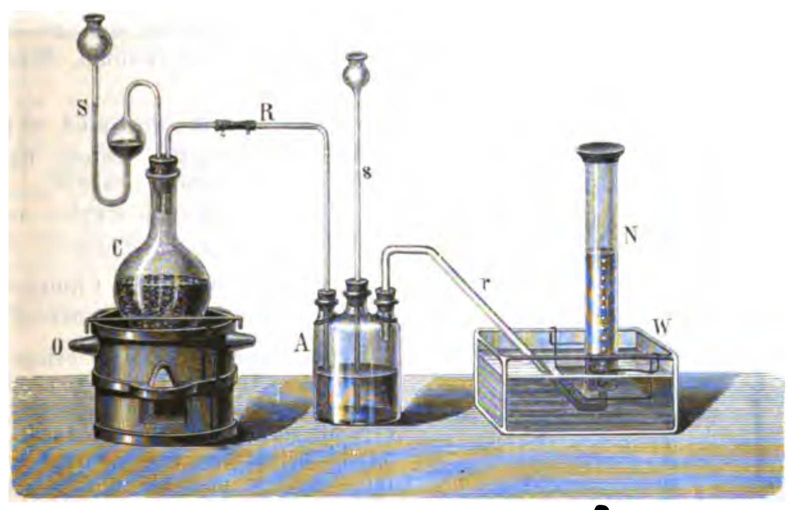
$$\underset{\text{Manganhexachlorid}}{Mn_2Cl_6} = \underset{\text{Mangandichlorid (Manganchlorid)}}{2\,MnCl_2} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl}$$

Erkl. 986. Will man bei nebenstehendem Experiment 169 das Chlor in trockenem Zustand gewinnen, so leite man dasselbe aus der Woulfschen Flasche A, siehe Fig. 214, bevor man es in einem trockenen Gefäss auffängt, noch durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche.

Sieht man daher von den Zwischenstufen des chemischen Prozesses ab, so kann man die Abscheidung des Chlors aus Chlorwasserstoffsäure mittels Mangansuperoxyd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{2\,MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{8\,HCl} = \underset{\text{Mangandichlorid (Manganchlorid)}}{2\,MnCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl}$$

Figur 214.



Experiment 169. Um aus Chlorwasserstoffsäure und Mangansuperoxyd Chlor zu gewinnen[1]), bringe man in einen circa 1—2 Liter fassenden Glaskolben C, siehe Fig. 214, vorsichtig und ohne denselben zu verletzen, eine 3—4 Centimeter hohe Schicht haselnussgrosser Braunsteinstückchen, und verbinde denselben dann, wie in der Figur 214 dargestellt ist, durch die Röhre R mit der, etwas Waschwasser[2]) enthaltenden Woulfschen Flasche A und letztere durch die Röhre r mit dem in der pneumatischen Wanne W stehenden Auffangcylinder N. Den Kolben

Erkl. 987. Da Chlor besonders von kaltem Wasser in ziemlichen Mengen absorbiert wird, so nimmt das Waschwasser des Chlorentwicklers, infolge des aufgelösten Chlors, sehr bald eine gelbgrüne Farbe an.

[1]) Siehe Erkl. 986.
[2]) „ „ 987.

C und die Waschflasche A versehe man mit den Sicherheitsröhren S und s.

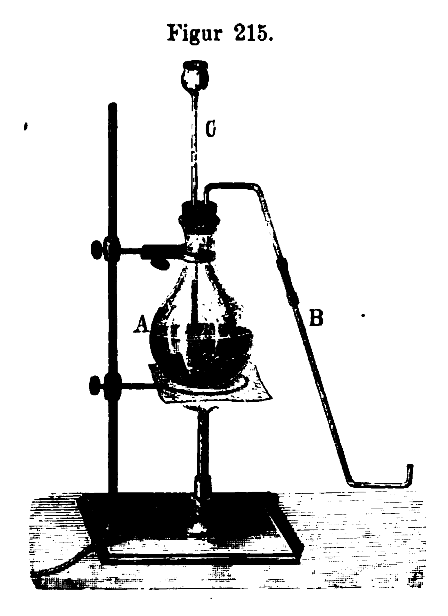
Giesst man nun durch die Sicherheitsröhre S soviel rohe konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu dem Braunstein des Glaskolbens C, dass derselbe etwa zur Hälfte gefüllt ist, so entwickelt sich sofort ein gelblich grünes Gas, d. i. Chlor. Erwärmt man nun noch das Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Braunstein auf dem Ofen O gelinde, so wird der Gasstrom sehr lebhaft und der Auffangcylinder füllt sich, wenn man vorher die ersten, atmosphärische Luft enthaltenden Gasmengen hat entweichen lassen, sehr rasch mit genügend reinem Chlor [1]).

[1]) Siehe Erkl. 988.

Erkl. 988. Den bei nebenstehendem Experiment 169 benutzten Chlorentwickler kann man mehrmals verwenden. Man hat nur nötig, jedesmal nach Beendigung des Gebrauchs die Flüssigkeit von dem Braunstein abzugiessen und dieselbe, beim Wiederholen der Chlorentwickelung, durch frische Chlorwasserstoffsäure zu ersetzen.

Frage 328. Wie kann man die Chlorgewinnung durch Zersetzen von Chlorwasserstoffsäure mittels doppeltchromsauren Kaliums experimentell zeigen?

Figur 215.



Antwort. Erwärmt man doppeltchromsaures Kalium (Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$) mit Chlorwasserstoffsäure (HCl), so zersetzen sich dieselben und es entstehen Chromchlorid, Chlorkalium, Wasser und freies Chlor:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = Cr_2Cl_6 + 2\,KCl + 7\,H_2O + 6\,Cl$$

Kaliumdichromat + Chlorwasserstoffsäure = Chromchlorid + Kaliumchlorid + Wasser + Chlor

Diese Methode der Chlorgewinnung kann man wie folgt experimentell zeigen:

Experiment 170. Man bringe in den Glaskolben A, siehe Fig. 215, 10 Gewichtsteile Kaliumdichromat in kleinen Stückchen. verschliesse denselben mit einem zweifach durchbohrten Kork, in welchen eine Leitungsröhre B und die Sicherheitsröhre C eingeschoben sind. Hierauf giesse man zu dem Kaliumdichromat durch die Trichterröhre C 53 Gewichtsteile Chlorwasserstoffsäure von 1,60 spezif. Gewicht [1]). Erwärmt man jetzt mittels einer Gaslampe, wie in der Fig. 215 dargestellt ist, den Glaskolben A, so entweicht aus der Röhre B ein regelmässiger Strom von freiem Chlor, welches man mittels einer pneumatischen Wanne in der bekannten Weise über Wasser auffangen kann.

[1]) Siehe Erkl. 989.

Erkl. 989. Bei nebenstehendem Experiment 170 richten sich die Mengen sowohl der einzelnen Substanzen als auch des freiwerdenden Chlors nach dem spezifischen Gewicht der anzuwendenden Chlorwasserstoffsäure:

Chlorwasserstoffsäure:	Spezif. Gewicht von:	Erfordern Kaliumdichromat:	Entwickeln Chlor ca.:
100 Gew.teile	= 1,18	= 21,8 Gew.teile	= 4,7 Liter
100 „	= 1,16	= 19,4 „	= 4,2 „
100 „	= 1,14	= 17,0 „	= 3,7 „
100 „	= 1,12	= 14,6 „	= 3,2 „

Frage 329. Unter welchen Umständen wird die Chlorwasserstoffsäure durch Sauerstoff unter Ausscheidung von freiem Chlor zersetzt, und wie kann man die hierauf beruhende Chlorgewinnung experimentell veranschaulichen?

Antwort. Wird die Chlorwasserstoffsäure in gasförmigem Zustand, mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft vermischt, über erhitztes Kupfersulfat geleitet, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser und das freigestellte Chlor bleibt isoliert:

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

Chlorwasserstoffsäure, Sauerstoff, Wasser, Chlor

Diese von *Deacon* entdeckte und in grösserem Massstab in der Technik eingeführte Chlorgewinnung [1]) kann man auf folgende Weise experimentell veranschaulichen:

Experiment 171. Man übergiesse in einer Porzellanschale erbsengrosse Bimssteinstückchen mit konzentrierter Kupfersulfatlösung ($CuSO_4$) und erwärme das Ganze unter Umrühren so lange, bis alle Flüssigkeit verdampft und die blaue Farbe des Kupfersulfats infolge des völligen Austrocknens heller geworden ist. Mit den von Kupfersulfat vollständig durchsetzten, trockenen Bimssteinstückchen fülle man eine etwa 20 Centimeter lange und 1½ Centimeter weite Glasröhre c, siehe Fig. 216, verschliesse dieselbe mit durchbohrten Korken, in welche Leitungsröhren eingesetzt sind, und lege sie dann in einen mit Sand gefüllten Blechkasten.

Hierauf giesse man in den Glaskolben a etwas chemisch reine Chlorwasserstoffsäure, verbinde denselben, wie aus der Figur 216 ersichtlich ist, mit der, konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Trockenflasche b und diese mit der Röhre c.

Lässt man jetzt durch die mit einem Gasometer verbundene Röhre r einen regelmässigen Strom atmosphärischer Luft in die durch fortgesetztes Erwärmen verdampfende Chlorwasserstoffsäure des Glaskolbens a eintreten, so entweicht aus letzterem ein Gemisch von Chlorwasserstoffgas und atmosphärischer Luft, durchstreicht die noch kalten Bimssteinstückchen in c und gelangt schliesslich in den Jodkaliumstärkekleister des Becherglases d. Die Farbe des letzteren wird aber von dem durchströmenden Gasgemisch nicht verändert, da eine Zersetzung des Chlorwasserstoffgases, bezw.

Erkl. 990. Die in nebenstehendem Experiment 171 gezeigte Chlorgewinnung durch Zersetzen von Chlorwasserstoffsäure mittels Atmosphärsauerstoff ist theoretisch zwar sehr interessant, eignet sich aber nicht zu Laboratoriumszwecken, sondern nur für den Grossbetrieb in der Technik.

Das Deaconsche Chlorgewinnungsverfahren hat denn auch schon deswegen besondere Beachtung gefunden, weil in demselben die vielfach als Nebenprodukt in grosser Menge erhaltene rohe Chlorwasserstoffsäure ohne Anwendung von Braunstein verwertet wird.

Diese neue Methode der Chlordarstellung ist aber noch mit zu vielen Uebelständen verbunden, um allgemeinen Eingang finden zu können. Es bleibt nämlich ein Teil Chlorwasserstoffsäure unzersetzt, so dass das gewonnene Chlor ausser atmosphärischer Luft und Wasserdampf auch noch erhebliche Mengen Chlorwasserstoffsäure enthält, deren Entfernung das durch die atmosphärische Luft verdünnte Chlorgas sehr verteuert.

Erkl. 991. Da die Einwirkung des Kupfersulfats auf das Gemisch von Chlorwasserstoff und atmosphärischer Luft bei 400° Cels. am grössten ist, so wird bei dem Experiment 171 ein umso chlorhaltigeres Produkt gewonnen, je mehr man darauf achtet, dass die Röhre c, siehe Fig. 216, beim Durchleiten des Gasgemisches auf circa 400° erhitzt ist. Um nun diese Temperatur annähernd beobachten zu können, empfiehlt es sich, bei c neben die Röhre ein Stück Zink in den Sand zu stecken. Da der Schmelzpunkt des Zinks bei 415° liegt, so lässt sich an dem Weichwerden desselben erkennen, dass die Temperatur des Sandes bezw. der Röhre c annähernd 400° erreicht hat.

[1]) Siehe Erkl. 990.

Erkl. 992. Freies Chlor macht aus Jodkalium Jod frei. Es färbt sich daher Jodkaliumstärkekleister beim Einleiten von Chlorgas blau:

$$KJ + Cl = KCl + J$$

Jodkalium Chlor Chlorkalium Jod

Da reine Chlorwasserstoffsäure in Jodkalium bezw. Jodkaliumstärkekleister eine Farbenveränderung nicht hervorruft, so benutzt man diese Reaktion, um in einem Gasgemisch neben Chlorwasserstoffsäure freies Chlor nachzuweisen.

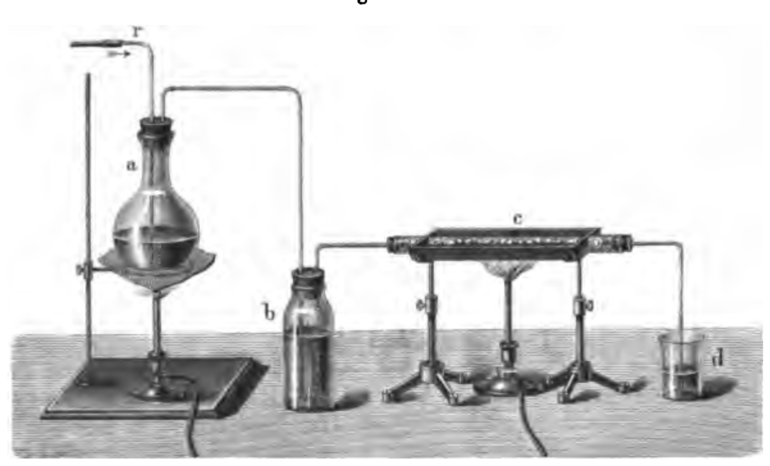
eine Chlorabscheidung von dem Kupfersulfat der Röhre c bei gewöhnlicher Temperatur nicht bewirkt wird.

Erwärmt man aber die Röhre c mittels einer Gaslampe auf circa 400° C.[1]), so bewirkt das erhitzte Kupfersulfat der Bimssteinstückchen in der Röhre c die Verbindung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure. Aus der Röhre c entweicht dann Wasserdampf und freies Chlor, und infolge Einwirkung des letzteren färbt sich der Jodkaliumstärkekleister intensiv blau[2]).

1) Siehe Erkl. 991.
2) „ „ 992.



Figur 216.



Frage 330. Wie kann man die Chlorgewinnung durch Zersetzen eines Gemenges von Chlornatrium und Braunstein mittels Schwefelsäure als Versuch ausführen?

Antwort. Lässt man Schwefelsäure auf ein Gemenge von Chlornatrium (Kochsalz) und Mangansuperoxyd (Braunstein) einwirken, so bilden sich als Endprodukte[1]) der chemischen Reaktion saures schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Manganoxydul und Wasser und Chlor wird frei:

$$2\,NaCl + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 +$$

Chlornatrium, Mangansuperoxyd, Schwefelsäure, Saures schwefelsaures Natrium

$$MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,Cl$$

Schwefelsaures Manganoxydul, Wasser, Chlor

Experiment 172. Um diese Chlorgewinnung als Versuch auszuführen, zerreibe man

1) Siehe Erkl. 993.

Erkl. 993. Wirkt Schwefelsäure a). auf Chlornatrium und b). auf Mangansuperoxyd, so entwickeln sich unter anderm einesteils Chlorwasserstoffsäure und andernteils Sauerstoff. Da aber Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff in statu nascendi zusammentreffen, so verbindet sich wiederum c). der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser und das Chlor bleibt isoliert:

a). $$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl$$

Schwefelsäure, Chlornatrium, Saures schwefelsaures Natrium, Chlorwasserstoffsäure

b). $H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + H_2O + O$
Schwefelsäure, Mangansuperoxyd, Schwefelsaures Manganoxydul, Wasser, Sauerstoff

c). $2\,HCl + O = H_2O + 2\,Cl$
Chlorwasserstoffsäure, Sauerstoff, Wasser, Chlor

Erkl. 994. Nach der im Experiment 172 demonstrierten Chlorgewinnungsmethode erhält man aus 1 Gramm Kochsalz circa 0,15 Liter Chlor.

1 Gewichtsteil Kochsalz mit 1 Gewichtsteil gepulverten Braunsteins, bringe das Gemenge in einen geeigneten Glaskolben (s. Fig. 215) und übergiesse es durch eine Trichterröhre mit 2 Gewichtsteilen verdünnter Schwefelsäure, welche man durch Vermischen von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser vorsichtig dargestellt hat. Es findet dann sofort eine lebhafte Chlorentwickelung statt, welche durch gelindes Erwärmen des Glaskolbeninhalts über einem Drahtnetz beschleunigt wird[1]).

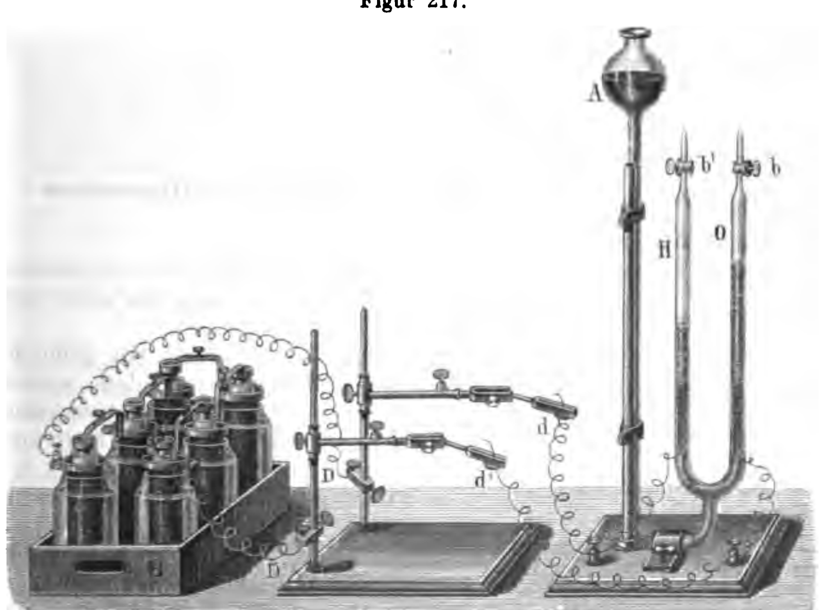
[1]) Siehe Erkl. 994.

Frage 331. In welcher Weise kann man die elektrolytische Abscheidung des Chlors aus seinen Verbindungen experimentell zeigen?

Antwort. Wird Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Chlorverbindung, z. B. Chlormagnesium (MgCl), der elektrolytischen Zersetzung unterworfen, so scheidet sich am positiven (+) Pol Chlor aus.

Diese Abscheidung des Chlors aus seinen Verbindungen auf elektrolytischem Weg kann man auf folgende Weise experimentell zeigen:

Figur 217.



Experiment 173. Man stelle an dem durch die Fig. 217 dargestellten Zersetzungsapparat die Hahnen b und b[1] offen und fülle dann soviel Chlorwasserstoffsäure in die Kugel-

Erkl. 995. 2 Volumen Chlorwasserstoffsäure bestehen aus 1 Volumen Chlor und 1 Volumen Wasserstoff. Es müssten demnach bei nebenstehendem Experiment 173 auch die Gasvolumen in den beiden Röhrenschenkeln H und O, siehe Fig. 217, gleich gross sein, bezw. die Flüssigkeitsschichten gleich hoch stehen. Da aber das Chlor von der im Röhrenschenkel O befindlichen Flüssigkeit in reichlichem Mass absorbiert wird, so sammelt sich im oberen Röhrenteil nur ein Teil der abgeschiedenen Chlormenge.

Erkl. 996. Verwendet man bei dem Experiment 173 zur elektrolytischen Zersetzung statt Chlorwasserstoffsäure eine konzentrierte Lösung von Chlormagnesium, so findet folgender Prozess statt:

$$\underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl} = \underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Chlor}}{Cl}$$

Das am negativen Pol zur Ausscheidung gelangende Magnesium verbindet sich aber sofort mit Wasser unter Abscheidung von Wasserstoff zu Magnesiumhydroxyd:

$$\underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Magnesiumhydroxyd}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H}$$

Die in der Röhre H befindliche Flüssigkeit wird infolge der Bildung von Magnesiumhydroxyd milchig trüb, und es beträgt der darin ausgeschiedene Wasserstoff, siehe Fig. 217, wie auch schon aus vorstehenden Umsetzungsgleichungen erhellt, die doppelte Menge des in der Röhre O enthaltenen Chlors.

röhre A, dass die mit derselben verbundene zweischenkelige Röhre HO bis zu den Spitzen gefüllt ist. Schliesst man hierauf wieder die beiden Hahnen b und b[1] und verbindet die in den Röhrenschenkeln H und O eingeschmolzenen Platinelektroden durch die Drähte d und d[1] mit den Leitungsdrähten D und D[1] der galvanischen Batterie B, so wird die Chlorwasserstoffsäure vom elektrischen Strom zersetzt. Es scheidet sich in der Röhre O am positiven (+) Pol Chlor, und in der Röhre H am negativen (—) Pol Wasserstoff aus, welche Gase sich unter Verdrängung der Flüssigkeit in den Röhrenspitzen sammeln[1]). Man kann dann mittels der Hahnen b und b[1] beliebige Mengen der einzelnen Gase zur näheren Prüfung austreten lassen[2]).

[1]) Siehe Erkl. 995.
[2]) „ „ 996.

3). Ueber die Eigenschaften des Chlors im allgemeinen.

Frage 332. Welches sind die hervorragendsten Eigenschaften des Chlors?

Antwort. Die hervorragendsten Eigenschaften des Chlors sind unter andern die folgenden:

1). Das Chlor ist ein gelblich-grünes Gas von durchdringendem, erstickendem Geruch und ähnlichem Geschmack. Es ist nicht entzündbar und kann auch nicht eingeatmet werden, indem es in hohem Mass giftig und erstickend wirkt.

2). Das Chlor ist $2\frac{1}{2}$ mal schwerer als atmosphärische Luft und hat ein spezifisches Gewicht von 35,5 auf Wasserstoff = 1 und von 2,448 auf atmosphärische Luft = 1 bezogen. Bei einem Barometerdruck von 766 mm und einer Temperatur von 0° wiegt 1 Liter Chlor = 3,1801 Gramm.

Erkl. 997a. Bei einem Barometerdruck von 760 Millimetern absorbiert 1 Volumen Wasser:

bei	0° Cels.	= 1,43	Volumen Chlor
„	10° „	= 3,00	„ „
„	35° „	= 1,61	„ „
„	50° „	= 1,19	„ „
„	70° „	= 0,71	„ „
„	100° „	= 0,15	„ „

Erkl. 997b. Das allgemein als einwertig aufgeführte Chlor besitzt die Eigenschaft, in gewissen Fällen auch drei-, fünf- oder siebenwertig aufzutreten.

Erkl. 998. Die Wirkung des Chlors auf wasserstoffhaltige Verbindungen lässt sich auf die bedeutende Affinität des Chlors zum Wasserstoff zurückführen. Dieselbe kann verschiedener Art sein.

Lässt man Chlor auf Schwefelwasserstoff (H_2S) einwirken, so verbindet sich dasselbe mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff und Schwefel scheidet sich aus. Es wirkt das Chlor also vollständig zersetzend:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2\,H_2S} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2}$$

Das Chlor übt aber auch auf viele organische Körper und besonders bei gleichzeitiger Einwirkung von Sonnenlicht eine substituierende Wirkung aus. Dieselbe kann darin bestehen, dass entweder ein Molekul Chlor (Cl—Cl) derart auf eine organische Verbindung wirkt, dass das eine Chloratom in derselben 1 Atom Wasserstoff, welches sich mit dem andern Chloratom zu Chlorwasserstoff verbindet, ersetzt, oder dass mehrere Chlormolekule auf die organische Verbindung einwirken und in derselben, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff, allen Wasserstoff ersetzen.

Es entstehen dann auf diese Weise, unter Bildung von Chlorwasserstoff, die sog. Substitutionsprodukte der organischen Körper, welche sehr häufig farblos und leicht löslich sind, und im Falle sie sich aus gefärbten Körpern gebildet haben, als Resultat der sog. Chlorbleiche betrachtet werden können.

Das Chlor wirkt aber auch bei Gegenwart von Wasser indirekt oxydierend und infolgedessen auf Körper chemisch verändernd wie Farb-, Geruch- und Ansteckungsstoffe zerstörend u. s. w.

Setzt man eine wässerige Chlorlösung, d. i. Chlorwasser, dem Sonnenlicht aus, so wird das Wasser vom Chlor zersetzt:

$$\underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Ein oxydierbarer Körper kommt daher, wenn er mit Wasser zusammen der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, mit Sauerstoff in Berührung, welcher sich in statu nascendi befindet und infolgedessen energisch oxydierend bezw. zersetzend wirkt. So wird Schwefligsäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser durch Chlor, wie folgende Gleichung erklärt, in Schwefelsäure übergeführt:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

3). Es ist in Wasser je nach der Temperatur mehr oder weniger löslich [1]) und bildet mit demselben die Hydratverbindung $= Cl_2 + 10\,H_2O$, d. i. Chlorhydrat, welches sich bei der weiteren Abkühlung kaltgesättigter (bei 10°), wässeriger Chlorlösungen auf 0° in Form von gelblichen Kristallen ausscheidet [2]).

4). Das Chlor lässt sicht leicht zu einer mit Wasser nicht mischbaren und bei — 35,5° Cels. siedenden, grünlichgelben Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,33 bis 1,38 verdichten [3]), welche bei einer Kälte von — 110° C. noch nicht erstarrt. Seine Verflüssigung erfolgt unter dem gewöhnlichen Barometerdruck bei — 40°, unter einem Druck von 6,5 Atmosphären bei 0° und unter 8,5 Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 12,5° Cels.

5). Das Chlor besitzt sehr starke Affinitäten, zeigt daher, andern Elementen gegenüber, ein grosses Vereinigungsbestreben [4]). Es verbindet sich direkt mit allen freien Elementen, ausgenommen Sauerstoff, Fluor und Kohlenstoff, und zwar in vielen Fällen unter einer, sich bis zum Feuerschein steigernden Wärmeentwickelung. Diese Verbrennungserscheinung tritt besonders lebhaft hervor, wenn Metalle in feinzerteiltem Zustand mit freiem Chlor in Berührung gebracht werden [5]).

6). Das Chlor zersetzt infolge seiner grossen Affinität zu Wasserstoff gewisse organische und andere wasserstoffhaltige Verbindungen [6]), worauf seine zerstörende Wirkung auf organische Farb-, Riech- und Ansteckungsstoffe, bezw. seine bleichende und desinfizierende Kraft beruht [7]).

7). Jodkaliumstärkekleister wird von freiem Chlor blau gefärbt, indem es das Jod aus seinen Verbindungen ausscheidet.

---

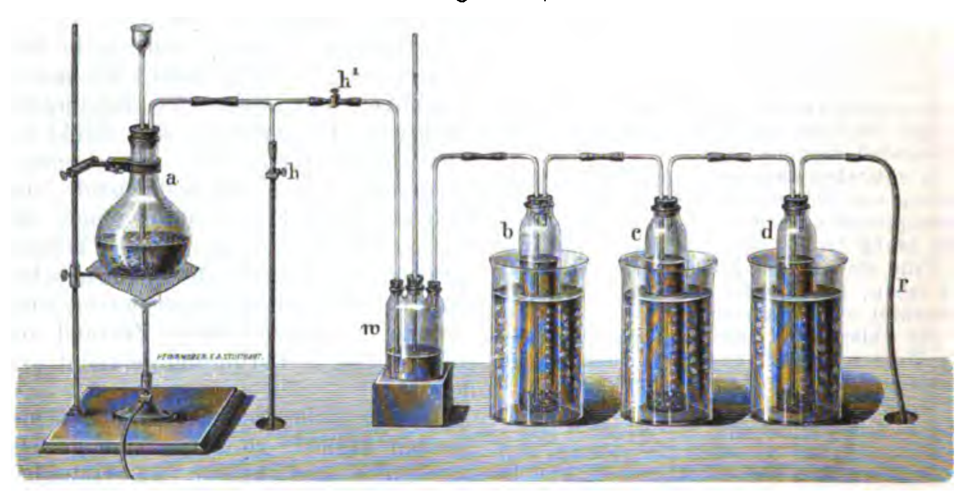
[1]) Siehe Erkl. 997a.
[2]) „ Experiment 174.
[3]) „ „ 175.
[4]) „ Erkl. 997b.
[5]) „ die Experimente 176—181.
[6]) „ Erkl. 998.
[7]) „ die Experimente 182—184.

Frage 333. Wie kann man die Ausscheidung des Chlorhydrats aus einer abgekühlten wässerigen Chlorlösung experimentell zeigen?

Antwort. Wird längere Zeit in Wasser von 10° Chlor eingeleitet, so wird letzteres in reichlichem Mass absorbiert. Eine auf diese Weise vollkommen gesättigte Chlorlösung scheidet dann beim Abkühlen auf 1° gelbliche Kristalle ab, welche aus der Wasserverbindung des Chlors = $Cl_2 + 10 H_2O$, d. i. Chlorhydrat, bestehen.

Diese Ausscheidung von Chlorhydrat findet aber auch statt, und zwar besonders ergiebig, wenn man die Temperatur des Absorptionswassers auf etwas unter 10° erhält und dann die Chloreinleitung fortdauern lässt:

Figur 218.



Erkl. 999. Bei dem zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 174 benutzten Apparat, siehe Fig. 218, ist die Einschaltung der T-Röhre zwischen dem Chlorentwickler a und der Waschflasche w nicht unbedingt nötig. Dieselbe bietet aber den Vorteil, die Absorptionsgefässe auswechseln zu können, ohne die Chlorentwickelung einstellen zu müssen. Man hat dann nur den Hahn h¹ zu schliessen und den Hahn h zu öffnen, so dass das Chlor durch den Gummischlauch an h in den Abzug entweicht.

Experiment 174. Man verbinde mit dem Chlorentwickler a, wie in der Figur 218 gezeigt ist, die etwas Wasser enthaltende und mit einer Sicherheitsröhre versehene Waschflasche w und letztere mit den wieder untereinander verbundenen und mit Absorptionswasser gefüllten weithalsigen, cylinderförmigen Flaschen b, c, d. Letztere werden in geräumige Bechergläser gestellt und durch Eiswasser kühl gehalten[1]).

Hierauf schliesse man den Hahn h und öffne den Hahn h¹ so weit, dass ein kräftiger Chlorstrom durch den Apparat geht. Es absorbiert dann das Wasser einen Teil des Chlors und färbt sich allmählich gelblichgrün, während das nicht aufgelöste Chlor

[1]) Siehe Erkl. 999.

Erkl. 1000. Die Chlorhydratkristalle trennt man in der Weise von der Chlorlösung, dass man den Kristallbrei auf einen mit Glaswolle oder kleinen Glasscherben verschlossenen eiskalten Glastrichter giesst, ablaufen lässt, die Kristalle dann rasch zwischen Fliesspapier presst und in ein auf Eis gestelltes Glas füllt, welches mit einem Glasstopfen lose verschlossen wird.

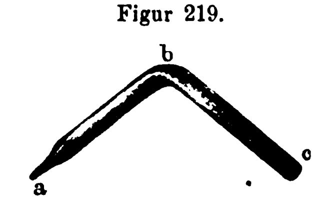
Die ablaufende, konzentrierte Chlorlösung kann man an einem kühlen Ort in schwarzen Gläsern aufbewahren und als sog. Chlorwasser benutzen.

durch den Gummischlauch r in einen Abzug geleitet wird. Sorgt man nun dafür, dass die mit einem Thermometer beobachtete Temperatur des Kühlwassers durch zugesetztes Eis fortwährend auf 9° erhalten wird, so scheidet sich, sobald das Absorptionswasser mit Chlor gesättigt ist, Chlorhydrat ($Cl_2 + 10 H_2O$) in Form gelblicher Nadeln aus. Man setze das Chloreinleiten so lange fort, bis in den Absorptionsflaschen b, c, d die Flüssigkeit von Chlorhydratkristallen vollständig durchsetzt ist[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1000.

Frage 334. Wie kann man kleine Mengen flüssigen Chlors darstellen?

Figur 219.



Figur 220.



Antwort. Das Chlorhydrat ($Cl_2 + 10 H_2O$) zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlor und Wasser. Findet diese Zersetzung des Chlorhydrats in einer geschlossenen Glasröhre statt, so steigt der Druck in derselben derart, dass sich ein Teil des ausgeschiedenen Chlors verflüssigt.

Um kleine Mengen flüssigen Chlors darzustellen, kann man daher wie folgt verfahren:

Experiment 175. Man fülle in eine 40 Centimeter lange und 2 Centimeter weite, einerseits zugeschmolzene und knieförmig gebogene, starke Glasröhre a b c, siehe Fig. 219, soviel trockenes Chlorhydrat, dass dasselbe nach dem Zusammenklopfen in dem Schenkel b c eine 10—15 Centimeter hohe Schicht bildet. Alsdann entferne man die bei a etwa in der Röhre hängen gebliebenen Chlorhydratkristalle, schiebe den Röhrenschenkel b c in eine Eis enthaltende Kühlhülse[1]) und schmelze das aufrecht gehaltene Rohrende bei a zu.

Hierauf hänge man die Röhre a b c, wie in der Fig. 220 gezeigt ist, derart an einem Stativ auf, dass der, das Chlorhydrat enthaltende Röhrenschenkel c in ein Wasserbad und der Schenkel a in eine Kältemischung taucht[2]). Erwärmt man jetzt das Wasserbad vorsichtig auf 30—40°, so schmelzen die Chlorhydratkristalle zu einer sich in zwei Schichten teilenden Flüssigkeit, von welchen die obere aus chlorhaltigem Wasser und die untere aus flüssigem Chlor besteht. Das letztere destilliert alsbald in den Schenkel a

[1]) Siehe Erkl. 1001.
[2]) „ „ 1002.

Erkl. 1001. Eine sog. Kühlhülse besteht aus einem von aussen mit Filz oder Tuch überzogenen, an einem Ende geschlossenen und mit kleingestossenem Eis gefüllten Blechcylinder, in dessen Mündung ein so weit ausgehöhlter Kork eingesetzt ist, dass der Röhrenschenkel b c, siehe Fig. 219, durch denselben schliessend eingeschoben werden kann. Mit Hilfe einer solchen Kühlhülse lässt sich bei nebenstehendem Experiment 175 die mit Chlorhydrat gefüllte Röhre a b c bequem und so lange bei c kühl halten, bis das Zuschmelzen an a beendigt ist.

Erkl. 1002. Beim Erwärmen der Röhre a b c, siehe die Fig. 219 und 220, empfiehlt es sich,

dieselbe mit einem Tuch zu bedecken, da besonders, wenn das Zuschmelzen des Röhrenschenkels a nicht gut gelungen ist, sehr leicht ein Zerspringen derselben eintreten kann.

Erkl. 1003. Das nebenstehende Experiment 175 kann man mit ein und derselben Chlorhydratröhre beliebig oft wiederholen. Ebenso lässt sich dieselbe in einem kühlen und dunkeln Raum längere Zeit aufbewahren. Da aber das Glas durch den fortdauernden Druck und das wiederholte Erwärmen und Abkühlen etwas spröder wird, so ist es ratsam, mit längere Zeit aufbewahrten Röhren behutsamer umzugehen.

über, wo es sich als grünlichgelbe Flüssigkeit sammelt.

Hebt man jetzt die Röhre a b c aus der Kältemischung und dem Wasserbad wieder heraus und kühlt nun dieselbe bei c, so verdampft das verflüssigte Chlor in a unter erheblicher Wärmebindung, löst sich in dem Wasser in c und bildet mit demselben wieder kristallinisches Chlorhydrat [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1003.

Frage 335. Welche Erscheinungen bestätigen hauptsächlich die starke Affinität des Chlors zu andern Elementen?

Antwort. Die starke Affinität des Chlors zu andern Körpern bestätigen hauptsächlich die Erscheinungen, dass viele Elemente und chemische Verbindungen schon bei der einfachen Berührung mit Chlor von letzterem energisch angegriffen und in vielen Fällen unter lebhafter Glüherscheinung in Chlorverbindungen übergeführt bezw. zersetzt werden.

So verbrennen viele Metalle, wie Natrium, Kupfer und seine Legierungen, Eisen etc., wenn sie erwärmt in Chlorgas gebracht werden, mit grosser Lebhaftigkeit, während sich Phosphor, Antimon, Arsen, Terpentinöl etc. im Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst entzünden [1]).

[1]) Siehe die Experimente 176—181.

Frage 336. In welcher Weise kann man Verbrennungen in Chlorgas experimentell ausführen?

Figur 221.



Antwort. Bringt man in Chlorgas erhitztes Natrium, so verbrennt dasselbe unter lebhaftem Glanz zu Chlornatrium:

$$\underset{\text{Natrium}}{Na_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl}$$

Experiment 176. Man lege ein gut abgetrocknetes und von der weissen Rinde befreites Stück Natrium in ein langgestieltes, eisernes Löffelchen und erhitze letzteres über einer Spiritus- oder Gasflamme ziemlich stark. Reicht man nun dasselbe, wie in der Fig. 221 dargestellt ist, sofort in ein mit trockenem Chlorgas gefülltes Glasgefäss [1]), so entzündet sich das heisse Natrium und verbrennt mit gelber, glänzender Flamme.

[1]) Siehe Erkl. 1004.

Figur 222.



Erkl. 1004. Das Füllen von Gefässen mit trockenem Chlorgas bewerkstelligt man in der Weise, dass man aus einem Chlorentwickler, mit welchem eine mit Schwefelsäure gefüllte Trockenflasche verbunden ist, wie die Fig. 222 zeigt, in eine Reihe untereinander verbundener Flaschen längere Zeit Chlorgas eintreten lässt. Das sich infolge seines hohen spezifischen Gewichts zuerst am Boden der Flasche a ansammelnde Chlorgas schiebt die darin befindliche, atmosphärische Luft durch die dicht unter dem Kork endigende Leitungsröhre zur Flasche b hinüber. Ist dann das Glasgefäss a vollständig mit Chlor gefüllt, so fliesst das weiter zuströmende Gas nach b und treibt die Luft nach c u. s. w., bis schliesslich auch die letzte Flasche mit reinem Chlor gefüllt ist. Die verdrängte Luft und das nachströmende, überschüssige Chlor werden durch den an der letzten Leitungsröhre r befestigten Gummischlauch in einen Abzug oder in ein mit feuchtem Kalk oder Natriumhydroxydlösung gefülltes Absorptionsgefäss geleitet.

Figur 223.



Figur 224.



Wird Messing als dünnes Blech in erhitztem Zustand in eine Chloratmosphäre gereicht, so gerät es, wenn es vorher erwärmt war, infolge der Chloreinwirkung ins Glühen, während äusserst dünne Messingblättchen (unechtes Blattgold) ohne vorheriges Erhitzen sich im Chlorgas von selbst entzünden:

Experiment 177. Man hänge an einen Drahthaken, welcher in einer Korkscheibe befestigt ist, siehe Fig. 223, einen etwa 2 Centimeter breiten und 15 Centimeter langen Streifen von sog. Rauschgold (dünne Messingfolie), erwärme denselben in einer Gas- oder Spiritusflamme zum Glühen und tauche ihn dann rasch in eine bereitstehende, mit Chlorgas gefüllte Flasche. Das Rauschgold entzündet sich dann und verbrennt unter lebhafter Lichtentwickelung.

Bringt man in das Chlorgas mittels des Drahthakens statt dickeren Rauschgolds einen Bündel unechtes Blattgold, d. i. äusserst dünn ausgeschlagenes Messing, so erglüht das letztere im Chlorgas von selbst.

Dünner Messing-, Neusilber- oder Kupferdraht und eine Uhrfeder kommen im Chlorgas zum Entzünden bezw. Glühen, wenn durch Erwärmen an einer Stelle die Chloreinwirkung eingeleitet wird:

Experiment 178. Man stelle sich aus dünnem Messing-, Neusilber- oder Kupferdraht (Klaviersaite) oder einer dünnen Uhrfeder eine Spirale[1]) her, umwickele das Ende derselben, circa 2 Centimeter hoch, locker mit unechtem Blattgold und befestige sie dann an einem Brettchen.

Hängt man hierauf die Drahtspirale, wie in der Fig. 224 dargestellt ist, in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Glasflasche, so findet eine Entzündung des Blattgolds statt, welche sich infolge der Erhitzung dem Ende der Drahtspirale mitteilt.

Messingdraht verbrennt dann im Chlorgas unter lebhaftem Funkensprühen; Neusilberdraht schmilzt, und die auf den Boden des Gefässes fallenden Metalltropfen zerplatzen mit blitzartigem Lichtschein, während bei den Kupfer- und Eisenspiralen nur ein Erglühen eintritt.

[1]) Siehe Erkl. 211.

Figur 225.



Erkl. 1005. Der in die Mündung der Flasche c eingepasste Kork b, siehe Fig. 225, darf bei Ausführung nebenstehenden Experiments 179 nicht vollkommen schliessen, da sonst die, infolge der Wärmeentwickelung sich ausdehnenden Gase sehr leicht die Flasche zersprengen können. Man versehe daher den Kork an der Seite mit einem schmalen Einschnitt.

Erkl. 1006. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 179 gehe man mit dem sehr giftigen Arsen vorsichtig um. Ebenso hüte man sich vor dem Einatmen der sich entwickelnden giftigen Dämpfe.

Figur 226.



Erkl. 1007. Da ein bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 180 gebrauchtes Eisenlöffelchen in der Regel vollständig verdorben wird, so empfiehlt es sich, statt dessen ein Stückchen zusammengebogenes Blech zu verwenden.

Auch versäume man nicht, den Boden der Flasche mit etwas Sand zu bedecken, indem sonst der herabtropfende, brennende Phosphor den Flaschenboden leicht zersprengt.

Streut man in trockenes Chlorgas feingepulvertes Arsen oder Antimon, so entzünden sich die letzteren und verbrennen mit grosser Intensität zu Arsen- bezw. Antimonchlorid.

Um diesen Versuch wegen der Giftigkeit der entstehenden Chlorverbindungen des Arsens und Antimons möglichst gefahrlos auszuführen, kann man wie folgt verfahren:

Experiment 179. Man schütte etwas feinzerriebenes Arsen oder Antimon in ein kleines Glaskölbchen a, siehe Fig. 225, verbinde das letztere mittels eines kurzen, weiten Gummischlauchs mit der in den durchbohrten Kork b eingesteckten Glasröhre [1]). Hierauf setze man auf die mit vollkommen trockenem Chlorgas gefüllte und am Boden mit etwas Sand belegte Flasche c, unmittelbar nachdem man deren Verschluss entfernt hat, wie in der Fig. 225 gezeigt ist, den mit dem Kölbchen a verbundenen Kork b.

Streut man nun durch Heben und Beklopfen des Kölbchens a das Arsen- bezw. Antimonpulver in die Flasche c, so verbrennt dasselbe während des Herabfallens im Chlor, bildet dann einen glänzenden Feuerregen und die Flasche a füllt sich mit dichtem Rauch [2]).

Wird Phosphor in Chlorgas gebracht, so entzündet sich derselbe und verbrennt mit wenig leuchtender Flamme zu Phosphorpentachlorid:

$$P_2 + 5\,Cl_2 = 2\,PCl_5$$

Phosphor Chlor Phosphorpentachlorid

Experiment 180. Man befestige an einem Brettchen oder Kork ein Stück Draht, welches unten mit einem Haken versehen ist, hänge an denselben ein Stückchen löffelförmig zusammengebogenes Blech [3]) und lege in letzteres ein erbsengrosses Stück trockenen Phosphor.

Senkt man hierauf, wie die Fig. 226 zeigt, den Phosphor in eine mit Chlor gefüllte Flasche, so entzündet sich derselbe sehr bald und verbrennt unter Entwickelung dichter Dämpfe.

Bringt man Terpentinöl derart mit Chlor in Berührung, dass es demselben eine möglichst grosse Berührungsfläche bietet, so kommt das Terpentinöl zur Entflammung:

---

1) Siehe Erkl. 1005.
2) „ „ 1006.
3) „ „ 1007.

Erkl. 1008. Die in nebenstehendem Experiment 181 demonstrierte Entzündung von Terpentinöl durch Chlorgas gelingt dann nicht, wenn dem Papierstreifen noch zu viel Terpentinöl anhängt und das Chlorgas lufthaltig ist.

Experiment 181. Man falte einen circa 20 Centimeter langen Streifen dickes Fliesspapier fidibusartig zusammen, tränke denselben vollständig mit Terpentinöl und trockne ihn durch Drücken zwischen Fliesspapier wieder so weit ab, dass er äusserlich nicht mehr nass erscheint.

Taucht man dann mittels eines Drahts, siehe Fig. 223, den mit Terpentin durchfeuchteten Papierstreifen rasch in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche von ca. 1 Liter Inhalt, so entzündet sich nach wenigen Augenblicken das Terpentinöl mit ziemlicher Heftigkeit und verbrennt unter starker Russabscheidung [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1008.

Frage 337. Wie kann man sich von der bleichenden Wirkung des Chlors überzeugen?

Figur 227.



Antwort. Von der bleichenden Wirkung des Chlors kann man sich sehr leicht wie folgt überzeugen:

Experiment 182. Man befestige an einem Korkstopfen einen Draht und hänge an denselben bunte Blumen und verschiedene feuchte Papierstreifen, welche teils mit Gallustinte (Eisentinte) beschrieben und bedruckt, teils mit Lackmusfarbstoff blau gefärbt sind, und senke dieselben, wie in der Fig. 227 gezeigt ist, in einen mit Chlorgas gefüllten Glascylinder. Es verschwinden dann die Farben oder werden wenigstens bedeutend heller, und nur die aus Kohlenstoff (Russ) bestehende Druckerschwärze bleibt unverändert.

Frage 338. Wie kann man die substituierende Wirkung des Chlors auf sauerstoffhaltige Körper experimentell erläutern?

Erkl. 1009. Die Sauerstoffsubstitution durch Chlor kann man auch in der Weise demonstrieren, dass man trockenes Chlorgas über Calciumoxyd, d. i. gebrannter Kalk, leitet, welcher in Form kleiner Stückchen in einer Porzellanröhre schwach erhitzt ist. Es bildet sich dann Chlorcalcium und freier Sauerstoff entweicht:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Antwort. Setzt man eine zur Hälfte mit Chlorwasser gefüllte und nur lose mit Glasstopfen verschlossene Flasche einige Tage dem direkten Sonnenlicht aus, so verschwindet die gelblichgrüne Farbe desselben vollständig und Sauerstoff scheidet sich aus. Der Lackmusfarbstoff wird dann von der Flüssigkeit nicht mehr gebleicht, sondern nur gerötet. Es hat nämlich das Chlor im Wasser, unter Bildung von Chlorwasserstoff, Sauerstoff ersetzt oder substituiert [1]):

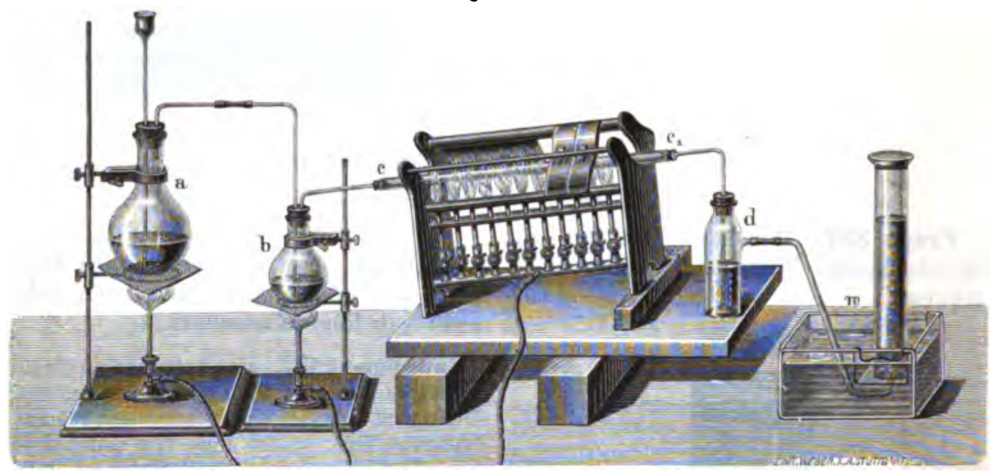
[1]) Siehe Erkl. 1009.

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$$

Wasser Chlor Chlor-wasserstoff Sauerstoff

Diese Zersetzung des Wassers durch Chlor vollzieht sich, wie durch folgenden Versuch erläutert wird, bei höherer Temperatur aber besonders rasch:

Figur 228.



Experiment 183. Man verbinde den mit hoher Sicherheitsröhre[1]) versehenen Chlorentwickler a, siehe Fig. 228, mit dem Glaskolben b, welcher Wasser enthält, und letzteren wieder mit einer etwa 30 Centimeter langen und 1 Centimeter weiten, glasierten Porzellanröhre c c¹, die in einen nach b stark geneigten[2]) Lampenofen gelegt ist. Die Porzellanröhre c c¹ ist mit kleinen Porzellanscherben gefüllt und bei c¹ mit der Natriumhydroxydlösung enthaltenden Wasch- bezw. Absorptionsflasche d verbunden, deren Ausströmungsröhre nach dem Auffangcylinder der pneumatischen Wanne w führt.

Lässt man dann, nachdem die Porzellanröhre zum starken Glühen erhitzt ist, ein Gemisch von Chlorgas und Wasserdampf durch dieselbe strömen, indem man aus a Chlorgas in das zum Kochen erhitzte Wasser in b leitet, so entweicht bei c¹ Chlorwasserstoff, unzersetztes Chlor und Sauerstoff. Das Chlor und der gebildete Chlorwasserstoff werden von der Natriumhydroxydlösung in d absorbiert, während der Sauerstoff im Auffangcylinder der Wanne w, nachdem alle at-

Erkl. 1010. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 183 achte man darauf, im Falle die Flüssigkeit, infolge allzustarker Chlor- und Wasserdampfentwickelung, in der Trichterröhre überzusteigen droht, die Gaslampen unter a und b sofort und so lange zu entfernen, bis eine Mässigung eingetreten ist. Es kann sich nämlich auch an den weniger heissen Stellen der Porzellanröhre soviel Wasser verdichten, dass das Durchströmen des Gasgemisches vollständig verhindert wird.

Erkl. 1011. Da sich bei dem Experiment 183 in der von dem Glaskolben b nach der Porzellanröhre cc¹ führenden Röhre fortwährend Wassertropfen ansammeln, welche, wenn sie plötzlich von dem Gasstrom in die heisse Porzellanröhre gedrückt werden, dieselbe leicht zersprengen, so muss man bei der Aufstellung des Lampenofens für genügendes Gefäll sorgen.

---

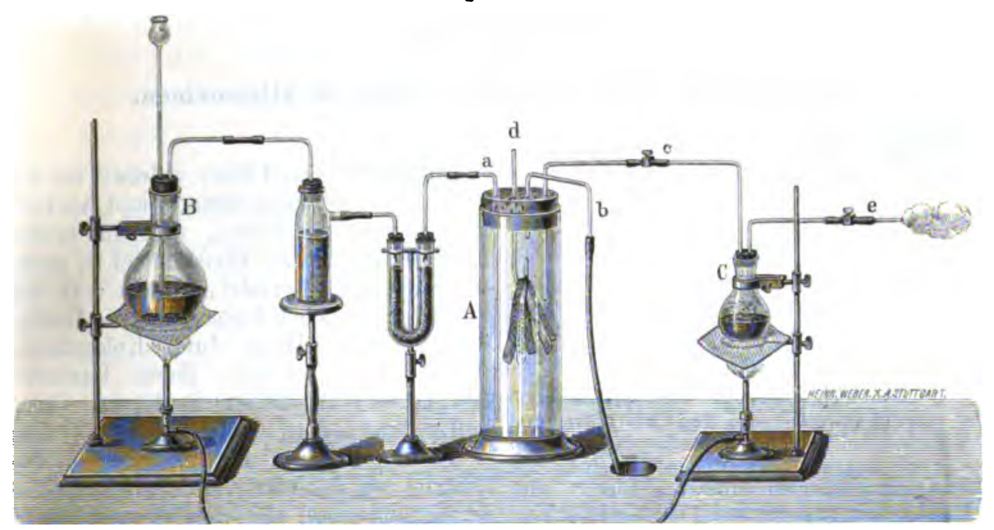
[1]) Siehe Erkl. 1010.
[2]) „ „ 1011.

mosphärische Luft aus dem Apparat entwichen ist, aufgefangen und dann mittels eines glühenden Holzspans charakterisiert werden kann.

Frage 339. Durch welchen Versuch kann man beweisen, dass bei der Chlorbleiche die Gegenwart von Wasser unentbehrlich ist?

Antwort. Dass bei der Chlorbleiche die Gegenwart von Wasser unentbehrlich ist, kann man durch folgenden Versuch beweisen:

Figur 229.



Erkl. 1012. Da Metalle von Chlor energisch angegriffen werden, so empfiehlt es sich, bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 184 die zu bleichenden Gegenstände an einem gebogenen Glasstab und nicht an einem Metalldraht aufzuhängen. Bei Verwendung eines Drahts bildet sich an demselben in feinen Tröpfchen Metallchlorid, das von den daran aufgehängten Gegenständen aufgesogen wird und dieselben nach dem Trocknen dann fleckig erscheinen lässt.

Erkl. 1013. Die Gegenstände, welche bei dem Experiment 184 der Einwirkung vollkommen trockenen Chlorgases ausgesetzt werden sollen, müssen vor ihrer Verwendung längere Zeit bei 100° C. getrocknet werden (am einfachsten in einer auf ein Wasserbad gestellten Schale). Auch ist bei der Wahl der Stoffe zu berücksichtigen, wenn das Experiment ein überzeugendes Resultat liefern soll, dass eine Anzahl von Farben, wie Anilin und andere Stoffe, von Chlor nicht oder nur wenig angegriffen werden.

Experiment 184. Man verschliesse den vollkommen trockenen Glascylinder A, siehe Fig. 229, mit einem dichten und gutpassenden Kork, durch welchen die drei Leitungsröhren a b c führen und ein hakenförmig gebogener Glasstab eingeschoben ist[1]), an welchem die zu bleichenden Gegenstände, wie gefärbtes und beschriebenes Papier, gefärbte Zeuge, wie bunter Kattun[2]) etc. aufgehängt sind. Die Röhre a leitet aus dem Entwickler B durch konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium vollkommen getrocknetes Chlorgas, und die Röhre c aus dem Glaskolben C Wasserdampf in den Bleichcylinder A, während durch die Röhre b die Gase aus dem Cylinder in einen Abzug entweichen.

Lässt man nun durch Erwärmen des Chlorentwicklers B, nachdem man von den Hahnen c geschlossen und e geöffnet hat, trockenes Chlorgas in den Bleichcylinder A ein-

---

[1]) Siehe Erkl. 1012.
[2]) „ „ 1013.

treten, so wird man wahrnehmen, dass dasselbe auf die an dem Glasstab d aufgehängten Gegenstände eine nennenswert bleichende Wirkung noch nicht ausübt. Oeffnet man aber den Hahn c und schliesst e, so dass aus dem Glaskolben C, dessen Wasser inzwischen zum Kochen erhitzt worden ist, zu dem bereits eingeleiteten Chlor auch noch Wasserdampf in den Cylinder A einströmt, so tritt sofort ein Entfärben bezw. Bleichen der darin befindlichen Gegenstände ein, wodurch bewiesen wird, dass bei der Chlorbleiche die Gegenwart von Wasser unentbehrlich ist.

4). Ueber die Verwertung des Chlors im allgemeinen.

Frage 340. Welche Verwertung findet das Chlor im allgemeinen?

Antwort. Das Chlor, welches im allgemeinen eine ausgedehnte und vielseitige Verwertung findet, wird in erster Linie besonders als Bleichmittel in grosser Menge angewendet, jedoch nur bei Stoffen pflanzlichen Ursprungs, wie Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute, Kokosfaser, Papiermasse etc. etc., indem tierische Körper, z. B. Wolle und Seide, von Chlor heftig angegriffen und zerstört werden.

In der Chemie und chemischen Industrie, wo das Chlor auch als kräftiges Oxydationsmittel angewendet wird, dient es unter anderm zur Darstellung bezw. Gewinnung des Chlorkalks, des chlorsauren Kaliums, des Chloroforms, des Chloralhydrats, des Jods u. s. w., und in der Metallurgie als Lösungsmittel zum Ausziehen des Goldes aus kieseligen Erzen, zur Scheidung von Gold und Silber, zur Platingewinnung, zur Entzinnung von Weissblech u. s. w.

Wegen seiner zerstörenden Wirkung auf üble Gerüche, Ansteckungs- und Fäulnisstoffe findet das Chlor ferner in der verschiedensten Weise als Desinfektionsmittel Verwendung [1]).

In der Medizin, wo es hauptsächlich in wässeriger Lösung [2]) gebraucht wird, benutzt man das Chlor sowohl innerlich wie äusserlich als Heilmittel.

[1]) Siehe Erkl. 1014.
[2]) „ „ 1015.

Erkl. 1014. Zum Ausräuchern von Krankenzimmern und andern geschlossenen Räumen mit Chlor, zum Zweck der Desinfektion, kann folgendes Verfahren als äusserst bequem empfohlen werden:

Man fülle eine gewöhnliche Spirituslampe mit einem Gemisch von 1 Teil Chloroform und 2 Teilen Alkohol, zünde dieselbe dann an und stelle sie der Sicherheit wegen auf einen mit etwas Sand belegten grösseren Blech- oder Porzellanuntersatz. Es findet dann bei der Verbrennung dieses Gemisches eine fortdauernde, regelmässige und nicht allzu stürmische Chlorentwickelung statt. Da man nun das Chloroform-Alkohol-Gemisch ohne besondere Aufsicht mit kleiner Flamme fortbrennen lassen kann, so lässt sich auf diese Weise erreichen, dass das allmählich entwickelte Chlor in alle Winkel und Ritzen u. s. w. mit der Zeit vollständig eindringt.

Erkl. 1015. Die wässerige Chlorlösung führt in der Medizin die Namen: lateinisch = Aqua chlorata, Aqua chlori (Chlorwasser), Liquor chlori, Chlorum solutum, Aqua oxymuriatica; französ. = Eau de chlorine; englisch = Oxymuriatic water u. s. w. Sie wird in den Apotheken stets vorrätig gehalten und in schwarzen, mit Glasstöpsel verschlossenen Flaschen an einem kühlen Ort aufbewahrt.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles,** was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

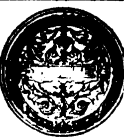
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

379. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 370. — Seite 369—384.
Mit 9 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 370. — Seite 369—384. Mit 9 Figuren.

Inhalt:

Ueber die Entdeckung des Chlors. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung oder Gewinnung, Eigenschaften, Verwertung und Entdeckung des Broms. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung oder Gewinnung und Eigenschaften des Jods.

Stuttgart 1887.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle** Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich **aber** auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

5). Ueber die Entdeckung des Chlors im allgemeinen.

Frage 341. Was kann man über die Entdeckung des Chlors im allgemeinen aussagen?

Antwort. Das Chlor wurde 1774 von *Scheele* entdeckt, indem er Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) auf Braunstein einwirken liess. Er bezeichnete es, der phlogistischen Theorie entsprechend: „dephlogistisierte Salzsäure". Einige Zeit später und nachdem man die oxydierende Wirkung des Chlors beobachtet hatte, wurde dasselbe besonders von *Bertholet* für eine Sauerstoffverbindung der Salzsäure gehalten und dem entsprechend als „oxygenierte Salzsäure" [1]) bezeichnet.

Die elementare Natur des Chlors ist im Jahre 1809 von *Gay-Lussac, Thenard* und *Davy* festgestellt, aber von *Berzelius*, trotz Beweisen, erst mehrere Jahre nach der Entdeckung des Jods und des Broms 1821 anerkannt worden [2]).

Erkl. 1016a. Das Chlor wird heute noch von einigen älteren Aerzten unter der Bezeichnung: „Acidum muriaticum oxygenatum" (oxygenierte Salzsäure) verordnet.

Erkl. 1016b. Die „kritische Temperatur" des Chlors wurde von *Ladenburg* bestimmt und beträgt 148° Cels. (siehe Erkl. 528).

1) Siehe Erkl. 1016a. 2) Siehe Erkl. 1016b.

F. Ueber das Brom.

Symbol = Br. Atomgewicht = 80. (Einwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Broms im allgemeinen.

Frage 342. Wie findet sich das Brom in der Natur?

Antwort. Das Brom [1]) gehört zu den selteneren Elementen und findet sich in der Natur nur in Form von Verbindungen und niemals in freiem Zustand.

An Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium etc. gebunden, bildet das Brom einen Bestandteil des Meerwassers [2]), aller Sol- oder Salzquellen, mancher Mineralwasser, wie der von Kreuznach, Kissingen, Hall in Oesterreich, Schönebeck, der Adelhaidquelle bei Tölz in Oberbayern, der Mineralquellen Homburgs etc.

Ausser diesen enthalten die meisten Seetiere und Seepflanzen und zum Teil auch die Steinkohlen Bromverbindungen.

An Silber gebunden kommt das Brom

Erkl. 1017. Der Name „Brom" kommt von dem griech. „βρῶμος" (brōmos) = der Gestank. In fremden Sprachen führt das Brom unter andern folgende Bezeichnungen: lateinisch = Bromum; französ. = Brome, Muride, Brominium; russisch = Brom; englisch = Bromine; spanisch und italienisch = Bromo; holländ. = Bromium; etc.

Erkl. 1018. Das Meerwasser enthält nach *Lartet* im Durchschnitt pro Liter 0,061 Gramm Brom. Bedeutend reichlicher ist aber der Bromgehalt im Toten Meer, dessen Wasser in einer Tiefe von 300 Metern pro Liter 7,093 Gramm (0,7 %) Brom enthält.

1) Siehe Erkl. 1017.
2) „ „ 1018.

in Mexiko (San Onofre) und in Chili als sogenannter Bromit oder Bromargyrit vor.

In grösster Menge aber findet sich das Brom im Wasser des Toten Meeres und in den Abraumsalzen der Steinsalzlager von Stassfurt und Nordamerika als Brommagnesium, Bromnatrium, Bromkalium etc.

---

2). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Broms im allgemeinen.

Frage 343. Wie wird das Brom dargestellt oder gewonnen?

Antwort. Das Brom wird meistenteils in der Weise dargestellt, dass man stark bromhaltige Salzgemenge, besonders solche, die viel Brommagnesium enthalten, mittels Braunstein und Schwefelsäure zersetzt, und dann das freigemachte, leichtflüchtige Brom abdestilliert:

$$MgBr_2 + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = MgSO_4 +$$
Brommagnesium · Mangansuperoxyd · Schwefelsäure · Schwefelsaures Magnesium

$$MnSO_4 + 2\,H_2O + Br_2$$
Schwefelsaures Mangan · Wasser · Brom

(siehe Experiment 185).

Hierzu verwendet man vorzugsweise sog. Mutterlaugen [1]), welche durch Konzentration von andern, schwerer löslichen Verbindungen grösstenteils befreit sind.

Als solche kommen ausser den Mutterlaugen gewisser Salinen und des Wassers vom Toten Meer vorzugsweise die der Abraumsalze Stassfurts und anderer Steinsalzlager in Betracht.

[1]) Siehe Erkl. 1019.

Erkl. 1019. Da die Mutterlaugen (siehe Erkl. 1020) in der Regel auch noch Chlorverbindungen enthalten, so gestaltet sich der ganze Prozess insofern etwas vielseitiger, als ausser Brom auch noch Chlor freigemacht wird (a), welches in dem Fall, wo es nicht im Ueberschuss vorhanden ist, ebenfalls zersetzend auf die Bromverbindungen wirkt (b).

Tritt aber das Chlor bei der Ausscheidung des Broms im Ueberschuss auf, so verbindet sich dasselbe mit dem Brom zu Chlorbrom (c), geht mit über und muss dann durch eine erneute Destillation des gewonnenen Broms mit Bromkalium wieder aus demselben entfernt werden (d):

a). $2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 +$
Chlornatrium · Mangansuperoxyd · Schwefelsäure · Schwefelsaures Natrium

$MnSO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$
Schwefelsaures Manganoxydul · Wasser · Chlor

b). . . $MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$
Brommagnesium · Chlor · Chlormagnesium · Brom

c). . . $Br_2 + Cl_2 = 2\,BrCl$
Brom · Chlor · Chlorbrom

d). . . $BrCl + KBr = KCl + Br_2$
Chlorbrom · Bromkalium · Chlorkalium · Brom

Frage 344. Mittels welchen einfachen Versuchs kann man die Bromgewinnung experimentell veranschaulichen?

Antwort. Man erwärmt in einem Destillationsapparat statt eingedampfter Mutterlauge [1]) Bromkalium mit Braunstein und Schwefelsäure und fängt die entweichenden Bromdämpfe in einer gekühlten Vorlage auf. Es wird dann das Bromkalium, ähnlich wie Brommagnesium

[1]) Siehe Erkl. 1020.

Erkl. 1020. Unter „Mutterlauge“ versteht man im allgemeinen die bei einer Kristallisation zurückbleibende Flüssigkeit. Dieselbe enthält ausser nicht kristallisierenden Körpern besonders alle diejenigen Stoffe, welche leicht löslich sind und sich daher erst dann in Form ganz kleiner Kristalle ausscheiden,

wenn ihr Lösungsmittel fast vollständig verdampft wird. Da nun die Brom- und Jodsalze besonders leicht löslich sind, so kommen dieselben beim Eindampfen von Salzlösungen vorerst nicht zur Ausscheidung, sondern konzentrieren sich schliesslich, wenn man von Zeit zu Zeit die kristallinisch ausgeschiedenen Salze entfernt, in dem zuletzt erhaltenen Rest der Lösung, bezw. dem noch daraus erzielten, festen Rückstand, d. i. eingedampfte Mutterlauge oder Mutterlaugesalz.

und andere Bromverbindungen der Mutterlauge, wie folgt zersetzt:

$$2\,KBr + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = K_2SO_4 +$$

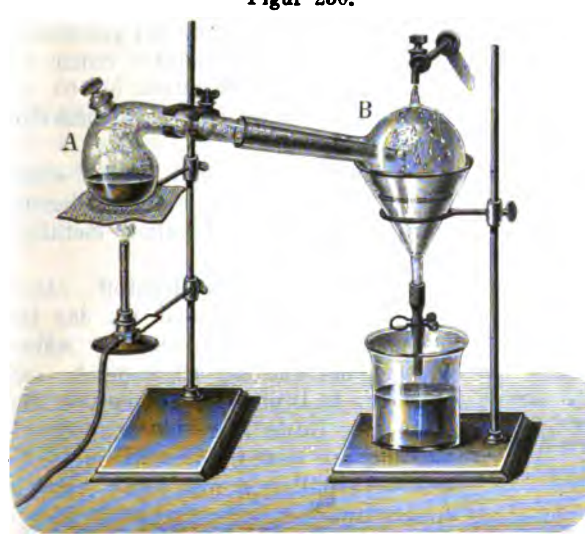
Bromkalium	Mangansuperoxyd	Schwefelsäure	Schwefelsaures Kalium

$$MnSO_4 + 2\,H_2O + Br_2$$

Schwefelsaures Manganoxydul	Wasser	Brom

(siehe Erkl. 1021).

Figur 230.



Experiment 185. Man mische durch Zerreiben 7,0 Gramm Bromkalium mit 15 Gramm feingepulvertem Braunstein, bringe das Gemenge in die auf einem Drahtnetz aufgesetzte, tubulierte und mit Glasstöpsel verschliessbare Retorte A, siehe Fig. 230, und schiebe dann in letztere die in einem Trichter liegende Vorlage B.

Hierauf giesse man in die Retorte A zu dem Bromkalium-Braunstein-Gemisch mittels eines Trichters eine Lösung von 30 Kubikcentimeter (60 Gramm) konzentrierter Schwefelsäure in 170 Kubikcentimeter Wasser, rühre das Ganze mit einem Glasstab gehörig untereinander und setze dann den Glasstopfen fest ein. Erhitzt man nun die Retorte A mittels einer Gaslampe allmählich, während man gleichzeitig die Vorlage B mit Wasser kühlt, so entwickeln sich dichte gelbrote Dämpfe von freigemachtem Brom, die sich in der Vorlage zu einer sich in zwei Schichten teilenden Flüssigkeit verdichten, von welchen die untere, schwerere und schwarzbraune reines Brom und die obere durch aufgelöstes Brom rotgelb gefärbtes Wasser ist.

Erkl. 1021. Da Chlor das Brom aus seinen Verbindungen verdrängt, so kann man auch Brom in der Weise gewinnen, dass man in konzentrierte Bromsalzlösungen Chlor einleitet und dann das ausgeschiedene Brom von den entstandenen Chlorverbindungen trennt. Man hat aber hierbei darauf zu achten, dass das Chlor nicht im Ueberschuss eingeleitet wird (siehe Erkl. 1019).

---

3). Ueber die Eigenschaften des Broms im allgemeinen.

Frage 345. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Broms?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Broms sind unter andern die folgenden:

1). Das Brom ist eine dunkelrotbraune, bis schwarz gefärbte Flüssigkeit[1]), welche beim durchfallenden Licht in dünnen

Erkl. 1022. Das Brom ist das einzige Metalloid, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erscheint.

[1]) Siehe Erkl. 1022.

Erkl. 1023. 1 Liter Bromdampf wiegt bei 0° und einem Barometerdruck von 766 Millimetern = 6,8697 Gramm. Sein Volumengewicht beträgt 80 auf Wasserstoff = 1 und 5,3933 auf Luft = 1 bezogen.

Erkl. 1024. Der leichten Flüchtigkeit halber wird das Brom stets in gut schliessenden Flaschen und mit Wasser überschichtet an einem kühlen Ort aufbewahrt. Da aber auch das von dem aufgegossenen Wasser gelöste Brom langsam verdampft, so ist es vorteilhaft, über den Glasstopfen noch eine Glaskappe zu setzen, deren Rand mit wachshaltigem Fett bestrichen ist.

Erkl. 1025. Die Erstarrungstemperatur des Broms wird schon durch geringe Verunreinigungen erheblich verändert. So gefriert ein nicht völlig reines Brom erst bei — 9° bis — 10°, ein chlorhaltiges aber noch nicht bei — 15°. Es kann sich daher der in den meisten Lehrbüchern angegebene Erstarrungspunkt von — 24,5° nur auf stark chlorhaltiges und nicht auf reines Brom beziehen.

Erkl. 1026. Löslichkeit des Broms in Wasser:

100 Gewichtsteile Wasser lösen

bei einer Temperatur von:	=	Gewichtsteile Brom:
5° C.	=	3,6 . .
10° „	=	3,327
15° „	=	3,226
20° „	=	3,208
25° „	=	3,167
30° „	=	3,126

Erkl. 1027. Das Brom, welches im allgemeinen als einwertiges Element betrachtet wird, zeigt, ähnlich dem Chlor, die Eigentümlichkeit, nicht selten auch drei-, fünf- und siebenwertig aufzutreten.

Erkl. 1028. Wird Bromwasser längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so tritt Entfärbung der Flüssigkeit ein, indem sich das Brom mit dem Wasserstoff zu Bromwasserstoff verbindet und Sauerstoff ausgeschieden wird:

$$\underset{\text{Brom}}{2\,Br_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Bromwasserstoff}}{4\,HBr} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

[Siehe Experiment 187 unter b).]

Schichten hyazinthrot erscheint. Es riecht und schmeckt chlorähnlich unangenehm, dumpf, scharf und zusammenziehend, wirkt ätzend, erstickend und energisch giftig. In grösserer Menge auf die Haut gebracht, greift es dieselbe an und erzeugt schmerzhafte Wunden.

2). Es hat bei 0° ein Volumengewicht von 3,1872 [Wasser = 1] [1]), ist also mehr als dreimal so schwer als Wasser.

3). Das Brom ist sehr flüchtig, verdampft zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur [2]), siedet unter einem Luftdruck von 760 Millimetern bei 63° Cels. und bildet dann gelb- bis dunkelrote, schwere Dämpfe.

Zwischen — 7,2° und — 7,3° erstarrt das reine Brom zu einer gelbgrünen, schuppigen und bleiähnlich metallglänzenden Masse [3]).

4). In Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform und Alkohol ist das Brom in jedem Verhältnis löslich, während Wasser bei 15° nur circa 3,2 % seines Gewichts an Brom aufzunehmen vermag [4]).

5). Das Brom zeigt in chemischer Beziehung ein dem Chlor vollkommen ähnliches Verhalten [5]), nur seine Affinitäten sind schwächer. Es verbindet sich daher das Brom mit Metallen und andern Elementen direkt [6]), wirkt infolge seiner starken Affinität zum Wasserstoff auf organische Körper substituierend, indirekt oxydierend und infolgedessen auch bleichend und desinfizierend.

6). Die Einwirkungen des Broms sind aber infolge der geringeren Affinität weniger energisch als die des Chlors, sie erfolgen daher seltener und langsamer lediglich im Sonnenlicht [7]), sondern in der Regel erst beim Erwärmen.

Auch wird das Brom von Chlor aus seinen Verbindungen verdrängt:

$$\underset{\text{Bromkalium}}{2\,KBr} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl} + \underset{\text{Brom}}{Br_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 1023.
[2]) „ „ 1024.
[3]) „ „ 1025 und Experim. 186.
[4]) „ „ 1026 u. die Experim. 187 u. 188.
[5]) „ „ 1027.
[6]) „ die Experimente 189—191.
[7]) „ Erkl. 1028.

Erkl. 1029. Das Brom färbt schon feuchtes Stärkemehl orangegelb, wenn es selbst in geringer Menge als Dampf mit der Stärke in Berührung gebracht wird.

7). Mit Wasser bildet das Brom, ebenso wie das Chlor, die Verbindung $Br_2 + 10\,H_2O$, d. i. Bromhydrat, welches sich beim Abkühlen einer bei 5^0 gesättigten wässerigen Bromlösung in Form von gelbroten Kristallen ausscheidet, sich aber erst bei einer Temperatur von $15-20^0$ wieder zersetzt.

8). Wird Brom mit feuchter Stärke in Berührung gebracht, so färbt sich dieselbe orangegelb [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1029.

Frage 346. Wie kann man experimentell zeigen, dass Brom bei niederer Temperatur zu einer metallähnlichen Masse erstarrt?

Antwort. Experiment 186. Man schütte etwas reines Brom in ein dünnwandiges Reagensröhrchen, verstopfe dasselbe lose, um die lästigen Dämpfe zurückzuhalten und stelle es in eine aus gestossenem Eis und Schnee hergestellte Kältemischung [1]). Das Brom erstarrt dann sehr rasch und lässt sich, nachdem man es durch gelindes Erwärmen des Reagensglases mittels der Hand etwas losgeschmolzen hat, als metallisch glänzender, starrer Körper auf eine Porzellan- oder Glasplatte legen.

[1]) Siehe Erkl. 669.

Frage 347. Mittels welchen Versuchs kann man das Verhalten des Broms zu Lösungsmitteln veranschaulichen?

Antwort. Bringt man Brom und Wasser zusammen, so wird ein Teil des Broms gelöst und es entsteht Bromwasser, aus welchem sich a) beim Abkühlen Kristalle von Bromhydrat ausscheiden, und b) beim Einwirken des Sonnenlichts unter Freiwerden von Sauerstoff Bromwasserstoff bildet:

Experiment 187. Man mische in einer geräumigen und mit Glasstopfen versehenen Flasche 5 Gewichtsteile Brom mit 100 Gewichtsteilen Wasser und schüttele das Ganze circa 5 Minuten lang. Von der so erhaltenen konzentrierten Bromlösung giesse man, nachdem sich alles ungelöste Brom gehörig abgesetzt hat, a) etwa 15 Gramm in ein Reagensröhrchen, stelle dasselbe in gestossenes Eis, und b) circa 50—70 Kubikcentimeter in einen engen, nur lose mit Glasstöpsel verschlossenen Cylinder und setze diesen dem direkten Sonnenlicht aus.

a). Es scheiden sich dann in kurzer Zeit aus der durch Eis abgekühlten Bromlösung

kleine gelbrote Kristalle von Bromhydrat ($Br_2 + 10 H_2O$) aus, welche sich einige Zeit unzersetzt erhalten lassen.

b). Die dem Sonnenlicht ausgesetzte Bromlösung verliert allmählich die bräunliche Farbe, erscheint nach ca. 12stündiger Lichteinwirkung farblos, die Flüssigkeit reagiert deutlich sauer und über der letzteren befindet sich eine stark sauerstoffhaltige Gasschicht. Es hat das Brom einen Teil des Wassers zersetzt:

$$\underset{\text{Brom}}{2\,Br_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Bromwasserstoff}}{4\,HBr} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Wird eine wässerige Bromlösung a) mit Aether oder b) mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so entziehen dieselben der Wasserlösung alles Brom, indem letzteres in Aether und Schwefelkohlenstoff leichter löslich ist[1]). Da Aether leichter und Schwefelkohlenstoff schwerer als Wasser ist, so sammelt sich ersterer oben, während sich letzterer am Boden des Gefässes ablagert:

Erkl. 1030. Die Eigenschaft des Aethers und Schwefelkohlenstoffs, wässerigen Lösungen freies Brom zu entziehen, benutzt man auch in der Praxis, um aus Flüssigkeiten geringe Brommengen von andern gelösten Körpern zu trennen.

Experiment 188. Man fülle zwei grössere Reagenscylinder a und b zur Hälfte mit Wasser, dem soviel Bromwasser zugesetzt ist, dass es deutlich gefärbt erscheint. Hierauf giesse man in a Aether und in b Schwefelkohlenstoff in einer Schicht von je 1 Centimeter.

Schüttelt man dann die mit dem Daumen verschlossenen Reagenscylinder a und b längere Zeit hindurch gehörig und lässt dieselben dann verschlosseh ruhig stehen, so wird man wahrnehmen, dass in beiden Gefässen die Flüssigkeit farblos geworden ist, während infolge des aufgelösten Broms der in a obenschwimmende Aether dunkelgelb und der in b am Boden abgeschiedene Schwefelkohlenstoff braungelb gefärbt erscheint.

[1]) Siehe Erkl. 1030.

Frage 348. In welcher Weise kann man die leichte Verbindbarkeit des Broms mit andern Elementen durch Versuche zeigen?

Antwort. Bringt man Arsen, Antimon, Zinn oder Kalium und andere Elemente mehr mit Brom in Berührung, so verbindet sich letzteres mit diesen Elementen direkt und leicht. Die Vereinigung des Broms vollzieht sich aber besonders energisch und, wie durch die folgenden Versuche gezeigt wird, oft unter Feuerschein, wenn die zu verbindenden Elemente möglichst fein zerteilt mit dem Brom in Berührung gebracht werden:

Erkl. 1031. Bringt man bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 189 feines Antimonpulver statt Arsen in Anwendung, so vollzieht sich die Verbindung des Broms mit dem Antimon zu Antimontribromür ($SbBr_3$) ebenfalls sehr rasch, allein die Feuererscheinung ist nur selten wahrzunehmen.

Figur 231.



Erkl. 1032. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 191 gehe man vorsichtig zu Werke. Man hüte sich vor allem, in das Brom grössere Stücke Kalium auf einmal fallen zu lassen, indem sonst die Verpuffung einen explosiven Charakter annimmt und brennende Kaliumstückchen in die Luft geschleudert werden.

Erkl. 1033. Das Brom verhält sich merkwürdigerweise gegen Natrium anders als gegen Kalium. Es wird nämlich das metallische Natrium von vollkommen trockenem und reinem Brom nicht angegriffen.

Experiment 189. Man giesse in einen Glaskolben einige Tropfen Brom, verwandle dasselbe durch gelindes Erwärmen in Dampf und schütte dann, wie in dem Experiment 179 bereits angegeben und durch die Fig. 225 dargestellt ist, in den mit dichtem Bromdampf gefüllten Glaskolben feingepulvertes Arsen[1]). Es vereinigen sich dann Brom und Arsen unter schwachem Feuerschein und in dem Glaskolben zeigen sich dichte Dämpfe von Arsentribromür:

$$\underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Brom}}{3\,Br_2} = \underset{\text{Arsentribromür}}{2\,AsBr_3}$$

Experiment 190. Man befestige an einem Draht einen Büschel dünngeschlagenes Zinn, sog. Stanniol, erhitze denselben und tauche ihn dann rasch in einen Glaskolben, welcher durch schwaches Erwärmen von einigen Tropfen Brom mit Bromdampf gefüllt ist. Es vereinigen sich dann Zinn und Brom unter lebhaftem Feuerschein zu Zinnbromid ($SnBr_4$).

Experiment 191. In ein kleines Schälchen oder Becherglas giesse man etwas Brom, stelle dasselbe zum Schutz gegen das Umherspritzen des Broms oder brennenden Kaliums, wie die Fig. 231 zeigt, in ein hohes Becherglas und lasse dann aus einem langgestielten Löffel vorsichtig kleine, trockene und äusserlich gut gereinigte Kaliumstückchen in das Brom fallen[2]). Das Kalium verpufft dann unter Feuerschein mit grosser Lebhaftigkeit, sobald es mit dem Brom in Berührung kommt[3]), und es bildet sich durch direkte Vereinigung Bromkalium (KBr).

[1]) Siehe Erkl. 1031.
[2]) „ „ 1032.
[3]) „ „ 1033.

4). Ueber die Verwertung des Broms im allgemeinen.

Frage 349. Was ist über die Verwertung des Broms im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1034. Die Bromproduktion hat infolge des Aufblühens der Kaliindustrie, in welcher es bei der Verarbeitung des Steinsalzes als Nebenprodukt gewonnen wird, einen grossen Umfang erreicht.

Bereits im Jahr 1875 betrug die Menge des so erhaltenen Broms circa 123000 Kilo. Hiervon hatten dargestellt:

Antwort. Das Brom findet trotz seiner Billigkeit bis jetzt nur eine äusserst beschränkte Verwertung.

Seiner allgemeinen Benutzung als Desinfektionsmittel steht hauptsächlich der von ihm verbreitete, sehr unangenehme und schwer zu entfernende Geruch, und seiner Anwendung in der Teerfabrikation, an Stelle von Jod, seine geringere Reaktionsfähigkeit entgegen.

In verhältnismässig geringen Quanti-

Stassfurt	= 50000 Kilo		
Nordamerika	= 53000 „		
Schottland	= 15000 „	und	
Frankreich	= 5000 „		

In Amerika allein sollen gegenwärtig pro Tag 500 Kilo Brom gewonnen werden.

Dem entsprechend ist auch der Preis des Broms auf ungefähr 2 ℳ pro Kilo herabgegangen.

täten findet das Brom vielfach Anwendung in den wissenschaftlichen Laboratorien und hie und da auch in der Medizin, während es in der Hauptmenge noch vorzugsweise zur Darstellung der wichtigen Bromsalze dient [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1034.

---

5). Ueber die Entdeckung des Broms im allgemeinen.

Frage 350. Was ist von der Entdeckung des Broms im allgemeinen zu erwähnen?

Erkl. 1035. Einige Zeit vor *Balards* Bromentdeckung hatte *v. Liebig* beim Einleiten von Chlor in Kreuznacher Mutterlauge das Auftreten eines neuen Körpers beobachtet, welcher Stärke orangerot färbte und äusserlich dem Chlorjod wohl ähnlich war, aber in vielen Reaktionen mit demselben nicht übereinstimmte. Letztere Abweichungen dieses Körpers von Chlorjod erklärte sich *v. Liebig*, wie er selbst sagte, durch eine, ihn ganz befriedigende Theorie. Als *v. Liebig* einige Monate später die schöne Arbeit *Balards* in die Hände bekam, war er in der Lage, gleichen Tags eine Anzahl von Versuchen über das Verhalten des Broms zu Eisen, Platin, Kohle etc. bekannt zu machen, denn er hatte bereits *Balards* Brom unter der Bezeichnung „flüssiges Chlorjod“ in seinem Laboratorium stehen. Seit dieser Täuschung stellte *v. Liebig* Theorien nicht mehr auf, wenn er sie durch sichere Versuche nicht auch beweisen konnte. *v. Liebig* pflegte denn auch, wenn er diese interessante Geschichte in der launigsten Weise zum besten gab, stets zu versichern, dass er dabei nicht einmal schlecht gefahren sei.

Antwort. Das Brom ist im Jahr 1826 vom Apotheker *Balard* in Montpellier bei der Untersuchung der Mutterlauge entdeckt worden, welche bei der Bereitung von Kochsalz aus dem Wasser des Mittelländischen Meers erhalten wurde [1]). Er erteilte diesem neuentdeckten Elemente auch, seines widerlichen Geruchs wegen, nach dem griechischen Bromos = der Gestank, den Namen „Brom“ [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1035.
[2]) „ „ 1017.

G. Ueber das Jod.

Symbol = J. Atomgewicht = 127. (Einwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Jods im allgemeinen.

Frage 351. Wie kommt das Jod in der Natur vor?

Antwort. Das Jod [1]) kommt in der Natur nicht frei, sondern stets an Metalle gebunden vor. Es findet sich zwar immer nur in geringen Mengen, gehört aber doch zu den verbreitetsten Körpern und bildet einen selten fehlenden Begleiter des Chlors und des Broms.

Als Jodmagnesium, Jodnatrium, Jodkalium, Jodcalcium etc. findet es sich zum Teil in erheblicheren Mengen als charakteristischer Bestandteil im Meerwasser und vieler Heilquellen, wie der von Tölz (Krankenheil), Kreuznach u. s. w.

Ebenso enthalten alle See- und Strandpflanzen, sowie alle Seetiere mehr oder weniger Jod, welches sie beim Wachstum aus dem Meerwasser aufnehmen [2]).

Das Jod findet sich ausserdem in wechselnden Mengen in verschiedenen Steinsalzlagern und in besonders lohnender Quantität im Chilisalpeter, ferner in Steinkohlen, in bituminösen Schiefern, im Torf, im Phosphorit von Amberg und Diez, in schlesischen Zinkerzen und als Jodsilber und Jodblei in einigen Mineralien in Mexiko.

In äusserst geringen Spuren wurde das Jod auch in den Zuckerrüben, dem gewöhnlichen Quellwasser, der Ackererde etc. nachgewiesen.

[1]) Siehe Erkl. 1036.
[2]) „ „ 1037.

Erkl. 1036. Der Name „Jod“ kommt von dem griech. „ἰώδης, ἰῶδες“ (iōdäs, iōdes) = veilchenfarbig, von „ἴον“ (ion) = Veilchen und „εἶδος“ (eidos) = Gestalt, Beschaffenheit. Der Name „Jod“ wurde diesem Element wegen der veilchenblauen (violetten) Farbe seiner Dämpfe beigelegt.

In fremden Sprachen führt das Jod unter andern noch folgende Bezeichnungen: latein. = Jodum, Jodium, Jodina; französ. = Jode; englisch = Jodine; arabisch = Joud; spanisch = Jodo; italienisch = Jodio; u. s. w.

Erkl. 1037. Zu den jodhaltigen Seepflanzen gehören unter andern die verschiedenen Fucus- und Tangarten, wie: Fucus vesiculosus, nodosus, serratus; Laminaria digitata; Chondrus crispus u. s. w. Von jodhaltigen Seetieren sind zu erwähnen: der Badeschwamm (Achilleum lacinulatum oder Spongia officinalis), die verschiedenen Gadusarten, von welchen der Leberthran gewonnen wird, wie Gadus Morrhua etc.

2). Ueber die Darstellung oder Gewinnung des Jods im allgemeinen.

Frage 352. Welche Materialien verwendet man vorzugsweise zur Jodgewinnung?

Antwort. Zur Jodgewinnung verwendet man vorzugsweise

1). die Seepflanzen, in welchen sich beim Wachstum die im Meerwasser nur spärlich enthaltenen Jodsalze konzentrieren, und

2). den sog. Chili- oder Perusalpeter der Provinz Taparaca, bezw. die bei dessen Reinigung erhaltene Mutterlauge [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1038.

Erkl. 1038. Die Jodgewinnung aus den Abraumsalzen der Steinsalzlager steigert sich von Tag zu Tag mehr, so dass jetzt schon ein bedeutender Teil des Jodbedarfs durch dieselbe gedeckt wird.

Frage 353. Welches ist im wesentlichsten der allgemeine Gang der Jodfabrikation aus Seepflanzen?

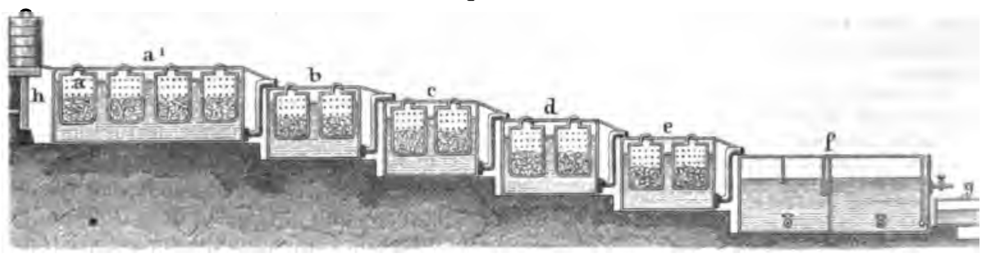
Antwort. Die verschiedenen Seepflanzen werden besonders in Schottland und der Normandie zur Zeit der Ebbe gemäht, dann ans Ufer gebracht, dort getrocknet und in Gruben verbrannt. Hierbei sintert die zurückbleibende, salzreiche Asche zusammen und bildet leichte Blöcke, welche man in England all-

Erkl. 1039. Aus den getrockneten Seepflanzen werden durchschnittlich 3—5 % Kelp erzielt. Da bei der äusserst rohen Veraschung der Tangen ziemliche Mengen an Jod verflüchtigt werden, so hat man versucht, die Verbrennung der Seepflanzen in geschlossenen Oefen

auszuführen oder die Pflanzen auszupressen und den Saft zu verarbeiten.

gemein „Kelp" und in der Normandie und der Bretagne „Varec" oder „Varech" nennt [1]).

Figur 232.



Erkl. 1040. Bei dem Auslaugen des Kelps werden die Siebgefässe in a¹, b, c, d und e, siehe Fig. 232, in der Weise von Zeit zu Zeit rückwärts verhängt, dass man das Gefäss a, dessen Inhalt durch das frisch zufliessende Wasser zuerst erschöpft wird, heraushebt, zum Ablaufen auf h stellt, dann mit den übrigen Siebkästen aufwärts nachrückt und hierauf den in e freiwerdenden Platz mit einer frischen Kelpladung neu besetzt. Der Kelp hinterlässt nämlich beim Auslaugen einen alkali- und kieselsäurereichen Rückstand von 30—40 %, welcher zur Flaschenglasfabrikation Verwertung findet.

Erkl. 1041. Das bei dem Eindampfen der Kelplauge nach dem schwefelsauren Kalium und Chlorkalium zur Ausscheidung gelangende sog. „Kelpsalz" ist ein Gemisch von schwefelsaurem Natrium, Chlornatrium und kohlensaurem Natrium. Es beträgt 13—14 % des angewendeten Kelps und wird zur Sodafabrikation verwendet.

Erkl. 1042. Würde man das schweflig- und unterschwefligsaure Natrium und die Polysulfide, welche aus dem Kelp mit ausgelaugt, aber, ihrer leichten Löslichkeit halber, beim Konzentrieren der Lösung nicht abgeschieden werden, unzersetzt lassen, so fänden gleichzeitig mit der Jodausscheidung noch Prozesse statt, durch die unter anderem schweflige Säure gebildet würde, welche sich mit freiem Jod und Wasser zu flüchtiger Jodwasserstoffsäure umsetzte:

Na_2SO_3	$+\ H_2SO_4$	$=\ Na_2SO_4$	$+\ H_2SO_3$	
Schwefligsaures Natrium	Schwefelsäure	Schwefelsaures Natrium	Schweflige Säure	
$Na_2S_2O_3$	$+\ H_2SO_4$	$=\ Na_2SO_4$	$+\ H_2SO_3$	$+\ S$
Unterschwefligsaures Natrium	Schwefelsäure	Schwefelsaures Natrium	Schweflige Säure	Schwefel

H_2SO_3	$+\ J_2$	$+\ H_2O$	$=\ 2\,JH$	$+\ H_2SO_4$
Schweflige Säure	Jod	Wasser	Jodwasserstoff	Schwefelsäure

Dieser Kelp oder Varec gelangt in die Jodfabrik, wird dort etwas zerkleinert und dann ausgelaugt. Letzteres bewirkt man in der Weise, dass man den Kelp in siebartige Gefässe füllt und dieselben, wie die Fig. 232 veranschaulicht, mittels eiserner Stangen in terrassenförmig angeordnete und ineinander geleitete Behälter a¹, b, c, d und e hängt. Es fliesst das Wasser in dünnem Strahl in den Trog a¹, zieht aus dem darin aufgehängten Kelp die leichtlöslichen Salze aus [2]), steigt hierauf, sich immer mehr und mehr mit Salzen sättigend nach b, dann nach c u. s. w., und gelangt schliesslich zum Absetzen als reichhaltige Lauge nach dem Behälter f. Aus letzterem fliesst die nunmehr klare Flüssigkeit in eine Reihe flacher Pfannen g . . . und wird darin so oft und so lange allmählich abgedampft, bis sich der grösste Teil der aus dem Kelp mit in Lösung übergegangenen Salze, wie schwefelsaures Kalium, Chlorkalium und die sog. Kelpsalze [3]), durch Kristallisation abgeschieden und die schliesslich zurückbleibende jodsalzhaltige Lauge ein spezifisches Gewicht von 1,33 bis 1,38 erreicht hat.

Hierauf wird die Lauge, zur Zersetzung der noch darin enthaltenen Polysulfide [4]) mit einer ausreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, und dann vom abgeschiedenen Schwefel durch Seien getrennt.

---

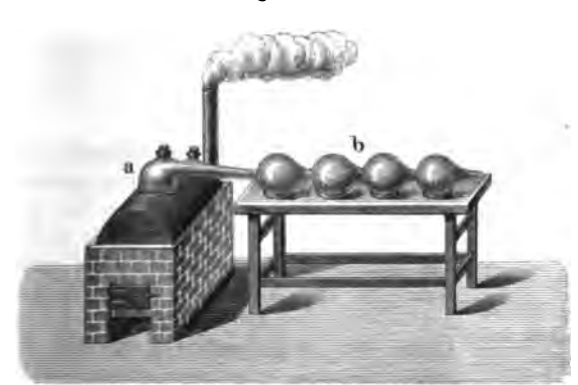
[1]) Siehe Erkl. 1039.
[2]) „ „ 1040.
[3]) „ „ 1041.
[4]) „ „ 1042.

$$K_2S_5 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,S_2 + H_2S$$

Kalium-pentasulfid, Schwefelsäure, Schwefelsaures Kalium, Schwefel, Schwefelwasserstoff

Es bietet mithin die vorherige Zersetzung der Schwefelverbindungen in der Jodlauge ausser der Verhinderung von Jodverlusten auch noch einen Gewinn an Schwefel, welcher circa 1 % des angewendeten Kelps beträgt und im andern Fall nutzlos verloren wäre.

Figur 233.



Erkl. 1043. In Frankreich wird die Jodlauge, nachdem aus derselben der Schwefel mittels Schwefelsäure abgeschieden ist, durch Einleiten von Chlor zersetzt:

$$2\,NaJ + Cl_2 = 2\,NaCl + J_2$$

Jodnatrium, Chlor, Chlornatrium, Jod

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass, im Fall ungenügende Chlormengen zur Entwickelung kommen, ein Teil der Jodsalze unzersetzt bleibt, während sich beim Ueberschuss von Chlor flüchtiges Chlorjod bildet.

Figur 234.



Erkl. 1044. Die Jodlauge enthält zwar auch Chlorverbindungen, welche zersetzt werden. Da aber das aus derselben freiwerdende Chlor ebenfalls zersetzend auf die Jodverbindungen wirkt

Zur Abtreibung des Jods wird jetzt die nun fertige Lauge, in welcher die Verbindungen Jodnatrium, Jodkalium, Jodmagnesium etc. konzentriert sind, in den aus Blei gefertigten Kessel a des durch die Fig. 233 dargestellten Apparats gebracht und mit Braunstein und Schwefelsäure versetzt [1]).

Der Kessel a liegt in einem Sandbad und steht mit einem System von ineinander mündenden, thönernen Retorten b in Verbindung, in welchen sich das abdestillierende Jod ansetzt.

Wird nun die mit Braunstein und Schwefelsäure vermischte Jodlauge in a allmählich erhitzt, so zersetzen sich die Jodsalze [2]), ähnlich wie Chlor- und Bromverbindungen, freies Jod entweicht und schlägt sich in den Kondensatoren b nieder:

$$2\,NaJ + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + J_2$$

Jodnatrium, Manganсuperoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Natrium, Schwefelsaures Manganoxydul, Wasser, Jod

Da dem, in den Vorlagen b zur Kondensation gelangenden, sog. Rohjod ausser Wasser auch noch mitgerissene Jodlauge beigemengt ist, so muss es einer Reinigung, bezw. einer nochmaligen Destillation unterworfen werden.

Zu diesem Zweck dient der durch die Fig. 234 dargestellte Apparat.

Derselbe besteht aus einem beheizbaren, eisernen Sandbad bezw. Kessel, zwei darin stehenden, steinernen Retorten a a und den mit denselben verbundenen, grossen steinernen Vorlagen b b. Letztere sind oben mit Deckel, und seitlich, zum Abzug der Wasserdämpfe, mit zwei Röhren c c versehen. Die beiden Retorten a a werden je mit 20 Kilo Rohjod gefüllt, und damit sie sich gleichmässig erwärmen, bezw. ein Ansetzen

[1]) Siehe Erkl. 1043.
[2]) „ „ 1044.

(siehe Erkl. 1043), so tritt nicht eher eine Chlorentwickelung ein, bis alles Jod ausgeschieden ist.

Erkl. 1045. Der Kelp liefert 0,4 % Jod, 23—28 % kristallisiertes Chlorkalium, 17 % kristallisiertes schwefelsaures Natrium und 13 % Kelpsalz. In früherer Zeit verarbeitete man den Kelp nur auf die letzteren Salze und entfernte die jodhaltige Mutterlauge als wertlosen Rückstand, während jetzt das aus derselben gewonnene Jod die ganzen und nicht unerheblichen Verarbeitungskosten deckt. Es werden in einer einzigen Fabrik in Glasgow jährlich 10000—12000 Tonnen Kelp verbraucht.

von Jod in den Retortenhälsen nicht stattfindet, vollständig mit trockenem Sand umschüttet. Hierauf wird die Verbindung der Retorten aa mit den Kondensationsgefässen bb hergestellt und dann das Sandbad so lange erhitzt, bis alles Jod überdestilliert ist. Die beigemengten, salzigen Bestandteile bleiben dann in den Retorten aa zurück, während das Wasser aus den Röhren cc entweicht [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1045.

Frage 354. Was ist von der Jodgewinnung aus Chilisalpeter im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Aus dem Chilisalpeter, bezw. aus der bei dessen Reinigung gewonnenen Mutterlauge, welche 0,2—0,5 % Jod enthält, und zwar vorzugsweise in Form von jodsaurem Natrium ($NaJO_3$), wird in der Regel das Jod nicht frei ausgeschieden. Man versetzt vielmehr an Ort und Stelle die konzentrierten Salzlösungen unter anderem mit schwefligsaurem Natrium ($NaSO_3$) oder saurem schwefligsaurem Natrium ($NaHSO_3$) und schwefelsaurem Kupfer ($CuSO_4$) und erhält dann das Jod als Kupferjodür (Cu_2J_2), welches nach Europa geschickt und dort meistenteils direkt auf Jodkalium (KJ) verarbeitet wird [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1046.

Erkl. 1046. Es wird seit einigen Jahren die Hälfte der Gesamtproduktion von Jod und Jodverbindungen aus den zwischen Chile und Peru durch Auslaugen des Rohstoffs (Rohsalpeter) mit möglichst wenig Wasser erzielten Mutterlaugen gewonnen, abgesehen von den immerhin schon nennenswerten Mengen, welche bei der Verarbeitung der Abraumsalze von Steinsalzlagern etc. erhalten werden.

Frage 355. Wie kann man die Jodgewinnung experimentell veranschaulichen?

Antwort. Wird Jodkalium der Einwirkung a) von Braunstein und Schwefelsäure oder b) von Chlor ausgesetzt, so findet, ganz ähnlich wie bei der Jodgewinnung aus sog. Jodlaugen etc., eine Ausscheidung von freiem Jod statt:

a). $\underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxydul}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$

b). . . $\underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$

Man kann daher die Jodgewinnung in gleicher Weise wie die des Broms folgendermassen veranschaulichen:

Figur 235.



Erkl. 1047. Das Jod wird von jodkalihaltigen Flüssigkeiten sehr leicht und mit brauner Farbe gelöst. Es kommen infolgedessen die ersten Mengen des freigemachten Jods gar nicht zur Ausscheidung. Soll daher die Jodabscheidung recht augenscheinlich werden, so muss man das allmähliche Einleiten von Chlor so lange fortsetzen, bis die braune Farbe anfängt etwas heller zu werden.

Experiment 192. In die Retorte A des durch die Fig. 230 dargestellten und bereits bei der Bromgewinnung benutzten Apparats bringe man statt jodhaltigem Mutterlaugensalz 7 Gramm zerriebenes Jodkalium (KJ), ferner 15 Gramm Braunsteinpulver und 200 Kubikcentimeter einer Mischung von 1 Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure mit 3 Gewichtsteilen Wasser und erhitze das Gemenge, nachdem es mit einem Glasstab gut durchgerührt ist. Es destilliert dann das freiwerdende Jod in Form von violetten Dämpfen in die Vorlage B über, wo es sich in Kristallen absetzt.

Experiment 193. Man fülle den Reagenscylinder a, siehe Fig. 235, an Stelle von Jodlauge zur Hälfte mit konzentrierter Jodkaliumlösung und leite in dieselbe mittels der Röhre r einige Zeit Chlor.

Es scheidet sich dann unter gleichzeitigem Braunwerden der Flüssigkeit festes Jod aus, welches zu Boden sinkt und abfiltriert werden kann. Dasselbe findet aber auch statt, wenn man die Jodkaliumlösung mit starkem Chlorwasser vermischt[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1047.

3). Ueber die Eigenschaften des Jods im allgemeinen.

Frage 356. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Jods?

Antwort. 1). Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, meistens blätterig, kristallinisch, dunkelbleigrau, metallglänzend und leicht zerreiblich.

2). Sein Volumengewicht beträgt in starrem Zustand = 4,958 auf Wasser = 1 und in dampfförmigem Zustand (bei 440° C.) = 8,716 auf Luft = 1 und 127 auf Wasserstoff = 1 bezogen. Ein Liter Joddampf wiegt bei 0° und 766 Millimetern Barometerdruck = 11,271 Gramm.

3). Das Jod ist sehr flüchtig und verdampft mehr oder weniger schon bei gewöhnlicher Temperatur; es lässt sich daher leicht sublimieren[1]). Bei einer Temperatur von 113° schmilzt das Jod zu einer schwarzen Flüssigkeit, welche bei 200° anfängt zu sieden, um sich in einen prachtvoll violetten Dampf zu verwandeln, der sich beim Abkühlen wieder zu glänzenden Jodkristallen verdichtet[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1048. [2]) Siehe Experim. 194.

Erkl. 1048. Das Wort „sublimieren“ kommt von dem latein. „sublimāre“ = emporheben. Man bezeichnet mit demselben in der Chemie eine der Destillation verwandte Operation. Wird nämlich ein flüchtiger Körper erwärmt, so verwandelt er sich in Gas oder Dampf. War nun der Körper mit andern, nicht flüchtigen Körpern vermischt, so bleiben letztere, ähnlich wie bei der Destillation, zurück, es findet also zwischen beiden in der Weise eine Trennung statt, dass sich der flüchtige Körper in Form von Dampf emporhebt. Leitet man dann den mittels Wärme zum Aufsteigen gebrachten, d. i. in Dampf verwandelten Körper, in ein kühles Gefäss, so kondensiert sich derselbe darin wieder. War der Körper vor seiner Verflüchtigung auch noch kristallisiert, so nimmt derselbe, wenn er sich überhaupt unzersetzt verdampfen lässt, auch bei seiner Verdichtung wieder eine kristallinische Form an.

In der Chemie bezeichnet man nun eine Verflüchtigung und darauffolgende Kondensation eines Körpers, zum Unterschied von einer Destillation, nur dann „Sublimation“ (von dem

latein. „sūblīmātĭo" = das Hinaufbringen, das Emporheben), wenn sowohl der zu verflüchtigende Körper als auch das Kondensationsprodukt starr sind, und wenn der Dampf sich direkt, also ohne vorher eine Flüssigkeit zu bilden, als fester Anflug verdichtet. Das Produkt der Sublimation wird denn auch allgemein als „Sublimat", d. i. das Emporgetriebene, der Anflug, das Angesetzte, bezeichnet.

Erkl. 1049. Bei einer Temperatur von 10° lösen 5524 Teile Wasser 1 Teil Jod. Diese Löslichkeit erhöht sich aber bedeutend, wenn das Wasser Ammoniumsalze, Chloride, Bromide, Gerbsäure etc. enthält. So löst sich 1 Gramm Jod schon in 200 Gramm Wasser, wenn letzterem 0,3 Gramm Gerbsäure zugesetzt sind. 20 Gramm Wasser lösen 10 Gramm Jod, wenn man der Mischung 20 Gramm Jodkalium zusetzt.

Erkl. 1050. Dass die indirekt oxydierende, bezw. zerstörende Wirkung des Jods immerhin noch ziemlich energisch ist, erhellt schon daraus, dass die Korkstopfen von Gefässen, welche reines Jod oder eine Lösung desselben, wie sog. Jodtinktur, enthalten, in kurzer Zeit vollständig zerstört werden.

Erkl. 1051. Bringt man in wässerige schweflige Säure zerriebenes Jod, so verbindet sich das Jod mit dem Wasserstoff des Wassers zu Jodwasserstoff, der infolgedessen isolierte Sauerstoff oxydiert die schweflige Säure und es entsteht eine farblose Flüssigkeit:

$$\underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Schweflige Säure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2\,JH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

4). Es schmeckt und riecht eigentümlich scharf und an Chlor erinnernd, wirkt giftig, ätzend und färbt die Haut unter Zerstörung derselben braun.

5). Von reinem Wasser wird das Jod nur sehr wenig gelöst, und aus der entstehenden, gelblichen Lösung lässt sich durch Abkühlen eine Hydratverbindung nicht ausscheiden. Jodsäure- und jodsalzehaltiges Wasser [1]), sowie Aether und Alkohol lösen das Jod in reichlichen Mengen und zwar mit brauner Farbe, während Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin das Jod leicht und unter intensiv violetter Färbung aufnehmen [2]).

6). Das freie Jod erteilt schon in geringen Mengen dem Stärkekleister eine charakteristisch blaue Färbung, welche beim Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder hervortritt [3]).

7). Das Jod hat schwächere Affinität wie Chlor und Brom. Es wird daher von letzteren aus seinen Metall- und Wasserstoffverbindungen ausgeschieden, verhält sich aber in chemischer Beziehung gegenüber den andern Elementen dem Chlor und Brom sehr ähnlich.

8). Das Jod wirkt nur noch schwach bleichend, weniger energisch indirekt oxydierend [4]), verbindet sich mit Metallen meistenteils nur beim Erwärmen [5]) und nicht mehr direkt mit Wasserstoff, vermag aber noch Wasser bei Gegenwart leicht oxydierbarer Körper zu zerlegen [6]).

[1]) Siehe Erkl. 1049.
[2]) „ Experim. 195.
[3]) „ „ 196.
[4]) Siehe Erkl. 1050.
[5]) „ Experim. 197.
[6]) „ Erkl. 1051.

Frage 357. Wie kann man das Verhalten des Jods beim Erhitzen experimentell demonstrieren?

Erkl. 1052. Das durch wiederholte Sublimation gereinigte Jod führt im Handel die Bezeichnung: Jodum resublimatum = resublimiertes Jod. Die lateinische Vorsilbe re- bedeutet hier = wieder.

Erkl. 1053. Die Verflüchtigung des Jods, bezw. seine Sublimierbarkeit, kann man im kleinen auch in der Weise zeigen, dass man eine geringe Menge Jod in einem Glaskölbchen oder einem Reagensglas rasch erhitzt. Es setzt sich dann das Jodsublimat im oberen, noch etwas

Antwort. Experiment 194. Man fülle in die 1 Liter haltende Retorte A, siehe Fig. 236, circa 15—20 Gramm Jod, setze dieselbe auf ein Sandbad und schiebe über ihren Hals die Vorlage B.

Erwärmt man dann mittels einer Gasflamme das Sandbad, so zerfliesst das Jod in der Retorte A zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die bald ins Sieden gerät und dann dichte, prachtvoll violett gefärbte Dämpfe entwickelt, welche sich zum Teil schon oben in der Retorte, sowie in deren Hals, und zum Teil in der Vorlage B als

kühleren Gefässteil ringförmig an. Will man aber einen recht dichten und infolgedessen recht schön gefärbt erscheinenden Joddampf zeigen, so streue man eine Messerspitze voll zerriebenes Jod in einen heissen, jedoch nicht glühenden Porzellantiegel.

Figur 236.



dunkler kristallinischer Anflug bezw. als Sublimat verdichten [1]).

Setzt man das Erhitzen des Sandbads so lange fort, bis sich die Retorte A auch oben stärker erwärmt hat, so verwandelt sich das dort kondensierte Jod wieder in Dampf und sublimiert ebenfalls nach der Vorlage B. In der Retorte A bleiben nur etwaige vorhanden gewesene, nicht flüchtige Beimengungen zurück, während sich das reine und vollkommen flüchtige Jod, mit Ausnahme einer kleinen, sich bereits im Retortenhals verdichtenden Menge, sämtlich in Form von schönen Kristallen in der Vorlage B ansetzt [2]).

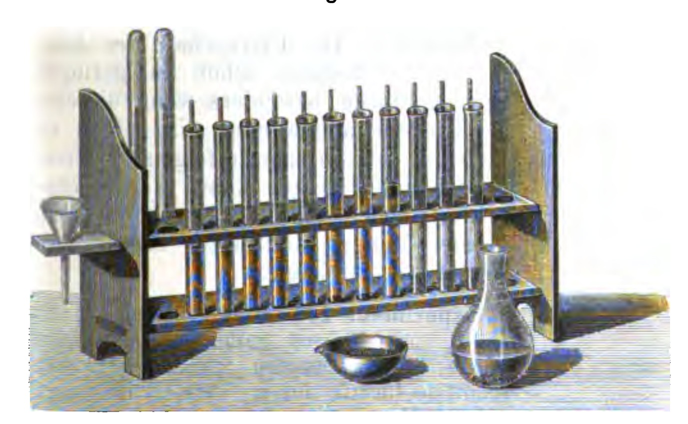
[1]) Siehe Erkl. 1052.
[2]) „ „ 1053.

Frage 358. Wie kann man im wesentlichen das Verhalten des Jods zu Lösungsmitteln experimentell veranschaulichen?

Antwort. Um im wesentlichen das Verhalten des Jods zu Lösungsmitteln experimentell anschaulich zu machen, kann man unter anderem auf folgende Weise verfahren:

Experiment 195. a). Man schüttele in einem Glaskolben circa 150 Kubikcentimeter Wasser mit circa 2 Gramm zerriebenem Jod. Es löst sich dann nur ein äusserst geringer Teil des Jods und das Wasser färbt sich schwach gelblich.

Figur 237.



b). Hierauf übergiesse man in verschiedenen Reagenscylindern, siehe Fig. 237, je eine kleine Menge zerriebenes Jod mit Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und mit Benzin. Das Jod löst sich dann in diesen Flüssigkeiten leicht und zwar in Aether und Alkohol mit brauner, in Chloroform [1]), Schwefelkohlenstoff und Benzin mit schön dunkelvioletter bis rosenroter Farbe [2]).

c). Nun fülle man noch drei Reagenscylinder halb voll mit der nach a erzielten, schwachen und klar abgesetzten, wässerigen Jodlösung, versetze dann von diesen Flüssigkeitsmengen die eine mit einigen Tropfen reinem Chloroform, die andere mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff und die dritte mit einer circa $^1/_2$ Centimeter hohen Schicht

Erkl. 1054. Die Jodlösung des Chloroforms nimmt eine mehr bräunliche Farbe an, sobald das Chloroform alkoholhaltig ist. Will man daher eine rein violette Farbe erzielen, so darf man bei nebenstehendem Experiment 195 zur Ausführung der unter b). angegebenen Reaktion nur vollkommen reines oder wenigstens doch alkoholfreies Chloroform verwenden.

[1]) Siehe Erkl. 1054. [2]) Siehe Erkl. 1055.

Erkl. 1055. Giesst man die Chloroform- oder Aether-Jodlösung in ein Abdampfschälchen oder in ein grosses Uhrglas und überlässt sie der freiwilligen Verdampfung, d. i. ohne Anwendung von Wärme, so scheidet sich das Jod in Form prächtiger Kristalle aus.

Erkl. 1056. Die Eigenschaft des Chloroforms und Schwefelkohlenstoffs etc., wässerigen Lösungen freies Jod zu entziehen und sich dann selbst schon bei kleinen Mengen desselben deutlich zu färben, wird denn auch praktisch benutzt, besonders wenn es sich darum handelt, geringe Jodspuren nachzuweisen.

Zu diesem Zweck füllt man einen langen Reagenscylinder $^2/_3$ voll mit der zu prüfenden Flüssigkeit und vermischt mit derselben a) einige Tropfen jodfreie, rote rauchende Salpetersäure ($HNO_3 + x NO_2$) oder b) Chlorwasser und einige Tropfen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und schüttelt gehörig durch. Das Stickstofftetroxyd (NO_2) der rauchenden Salpetersäure, bezw. das Chlor, setzt dann das Jod in Freiheit, und das Chloroform, bezw. der Schwefelkohlenstoff, färbt sich bei erheblichen Mengen von Jod violett und bei nur geringen Spuren rosenrot:

a). $2KJ + 4NO_2 = 2KNO_3 + J_2 + 2NO$
Jodkalium Stickstoff-tetroxyd Salpetersaures Kalium Jod Stickstoff-dioxyd

b). . . . $2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$
Jodkalium Chlor Chlorkalium Jod

Aether, schüttele die mit dem Daumen verschlossenen Reagenscylinder der Reihe nach einige Zeit und überlasse sie dann der Ruhe. Haben sich jetzt die Flüssigkeiten wieder geklärt, so nimmt man deutlich wahr, dass in den drei Reagenscylindern die gelbe Farbe fast vollständig verschwunden ist, und dass das Chloroform und der Schwefelkohlenstoff, welche sich als spezifisch schwerer in Form von grossen Tropfen unten abgesetzt haben, rosenrot bis violett gefärbt sind, während der im letzten Reagenscylinder zugesetzte Aether, als spezifisch leichter, sich oben abgeschieden hat und braun gefärbt erscheint. Da das Jod in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether leichter löslich ist als in Wasser, so haben dieselben dem letzeren das Jod entzogen[1]).

d). Schliesslich bringe man noch zu dem in dem Glaskolben befindlichen Rest der wässerigen Jodlösung einige Stückchen Jodkalium und lasse nun die Flüssigkeit ohne umzuschütteln einige Zeit stehen. Es löst sich dann das am Boden vorhandene, überschüssige Jod in der jetzt jodkaliumhaltigen Flüssigkeit rasch und färbt letztere dunkelbraun.

[1]) Siehe Erkl. 1056.

Frage 359. In welcher Weise lässt sich die charakteristische Eigenschaft des Jods, Stärke blau zu färben, experimentell zeigen?

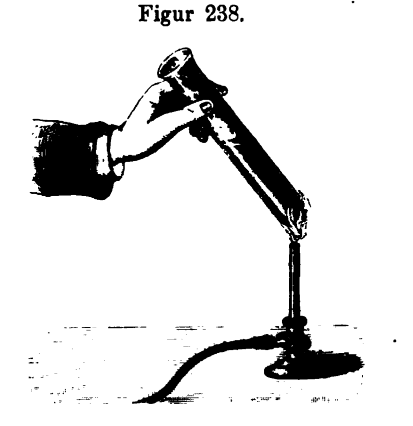
Antwort. Die Eigenschaft des Jods, in freiem Zustand schon in geringen Spuren Stärke, besonders wenn dieselbe als Kleister angewendet wird, blau zu färben [1]), ist, wie man in folgender Weise experimentell zeigen kann, derart charakteristisch, dass sie zum Nachweis kleiner Mengen Jod bezw. Stärke verwertet werden kann:

Experiment 196. Man bringe in ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Reagensglas einige Tropfen dünnen Stärkekleister und schüttele tüchtig durch. Versetzt man dann die so erhaltene, äusserst verdünnte Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodwasser, so färbt sich die Flüssigkeit blau.

Erwärmt man hierauf, wie in der Fig. 238 gezeigt ist, die blaue Jodstärkelösung, so verschwindet die Färbung vollständig, tritt aber wieder hervor, sobald man die Flüssigkeit durch Eintauchen des Reagenscylinders in kaltes Wasser abkühlt.

Erkl. 1057. Die empfindliche Reaktion des Jods auf Stärke, bezw. der Stärke auf Jod, wurde von *Colin* und *Gaultier de Glaubry* zuerst beobachtet.

Figur 238.



[1]) Siehe Erkl. 1057.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entegen.



Das vollständige

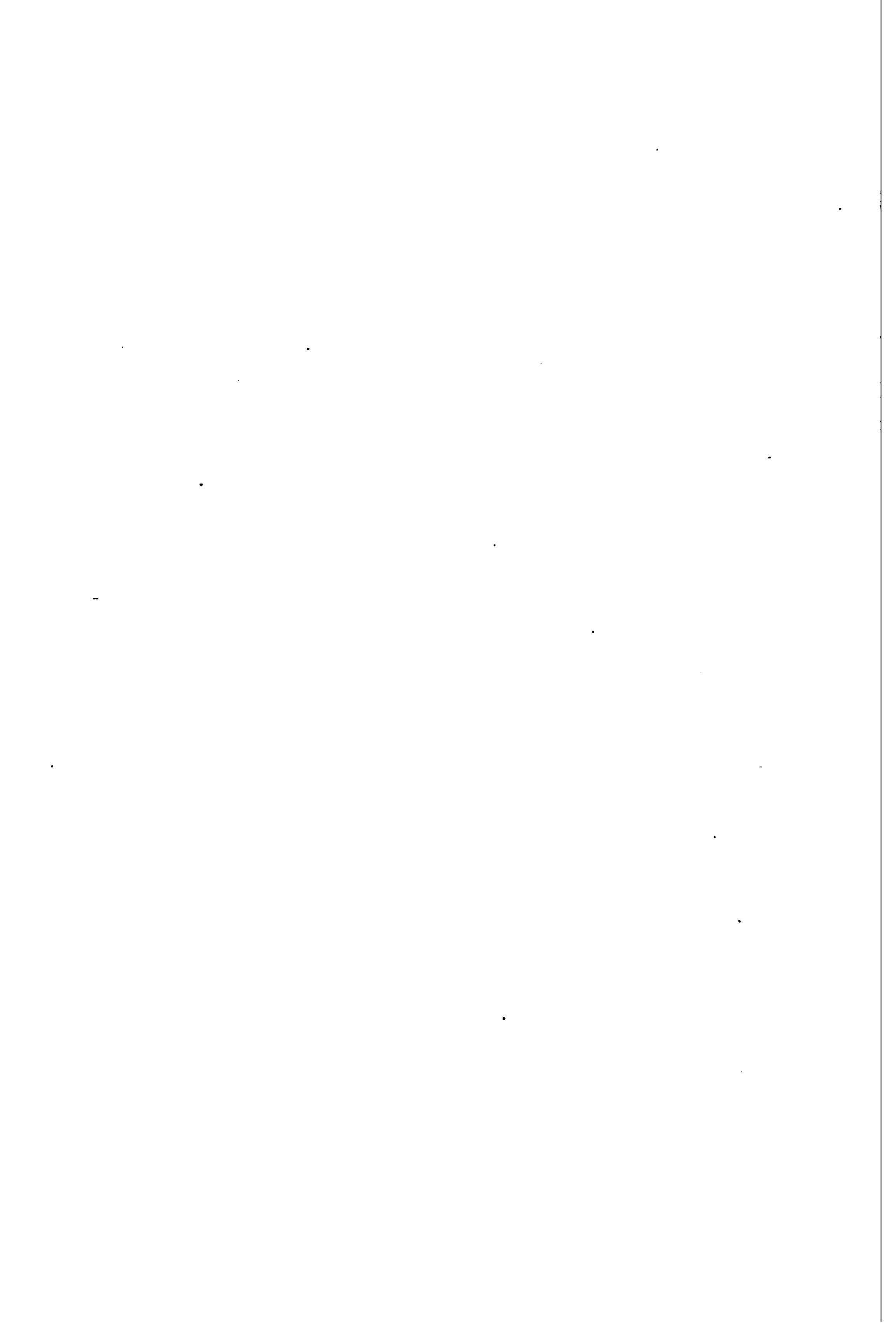
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

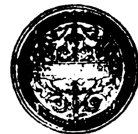
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



380. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 379. — Seite 385—400.
Mit 12 Figuren.





Vollständig gelöste

Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthilfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 379. — Seite 385—400. Mit 12 Figuren.

Inhalt:

Ueber die Eigenschaften (Schluss), Verwertung und Entdeckung des Jods. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung, Eigenschaften, Verwertung und Entdeckung des Fluors. — Ueber die chemischen Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff. — Ueber die Darstellung, Eigenschaften, Verwertung und Entdeckung des Fluorwasserstoffs. — Ueber das Vorkommen, die Bildung und Darstellung und die Eigenschaften des Chlorwasserstoffs.

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein** ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst Angabe und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die **gehabten Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

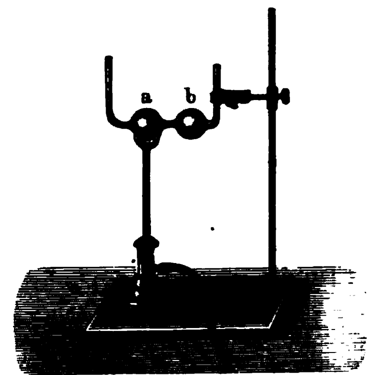
Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Frage 360. Mittels welchen Versuchs kann man die Verbindbarkeit des Jods mit Metallen veranschaulichen?

Figur 239.



Antwort. Experiment 197. Man bringe in die Kugel a der zweifach gebogenen Röhre ab, siehe Fig. 239, etwas zerriebenes, trockenes Jod, indem man dasselbe in die seitlich angeschmolzene, aufrechtgehende Röhre schüttet und durch Klopfen zum Hinabgleiten bringt, und befestige dann den Apparat, wie die Figur zeigt, an einem Stativ. Hierauf giesse man einige Tropfen Quecksilber durch den zweiten Röhrenschenkel in die Kugel b und verschliesse dann die Röhre an a mit einem Kork.

Erhitzt man nun mittels einer Gasflamme die Kugel a, so gelangt Joddampf in die Kugel b und die Verbindung von Quecksilber und Jod zu Quecksilberjodid vollzieht sich unter Feuerschein:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{Hg_2} + \underset{\text{Jod}}{2\,J_2} = \underset{\text{Quecksilberjodid}}{2\,HgJ_2}$$

Es findet sich dann nach Beendigung des Prozesses das gebildete Quecksilberjodid in der Kugel b zum Teil als geschmolzene und zum Teil als sublimierte, gelbrote Masse vor.

(Siehe Erkl. 1058.)

Erkl. 1058. Mischt man durch Zerreiben in einem Mörser 9 Teile Jod recht innig mit 3 Teilen feinem Eisenpulver (Eisenfeile) und befeuchtet dann das Gemenge unter Rühren mit wenig Wasser, so verbinden sich Jod und Eisen unter solcher Wärmeentwickelung, dass sich ein Teil des Jods als violetter Dampf verflüchtigt:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Jod}}{J_2} = \underset{\text{Eisenjodür}}{FeJ_2}$$

4). Ueber die Verwertung des Jods im allgemeinen.

Frage 361. Was ist über die Verwertung des Jods im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Das Jod findet sowohl in der Technik als auch in der Wissenschaft mannigfache Verwertung. So benutzt man es in der Fabrikation vieler Teerfarben, z. B. des Jodgrüns, des Jodvioletts etc. und in Form von Verbindungen in der Photographie. Auch in der Medizin wendet man sowohl das reine Jod als auch seine Verbindungen innerlich und äusserlich als Heilmittel an [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1059.

Erkl. 1059. Man schätzt die Gesamtproduktion von Jod auf jährlich 300 Tonnen (6000 Centner).

5). Ueber die Entdeckung des Jods im allgemeinen.

Frage 362. Was kann man von der Entdeckung des Jods im allgemeinen hervorheben?

Antwort. Das Jod wurde 1811—1812 von dem Salzsieder *Courtois* in Paris zuerst in der Mutterlauge der Aschen von Seetangen (Varec) bei der Sodabereitung

entdeckt und dann von *Clément* und *Désormes* näher beschrieben.

Genauer untersucht wurde das Jod zuerst von *Gay-Lussac*, indem er 1815 feststellte, dass das Jod dem Chlor ähnlich und wie dieses ein Element ist [1]). Er gab auch dem neuentdeckten Element, wegen der veilchenblauen Farbe seines Dampfes, den Namen „Jod" [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1060. [2]) Siehe Erkl. 1036.

Erkl. 1060. Mit der Untersuchung des Jods hatte sich als einer der ersten auch *Davy* befasst. Dabei fand er unter anderem, dass das Jod beim Eintragen in Kaliumlauge Jodsäure bezw. jodsaures Kalium bildet:

$$6\,KOH + 3\,J_2 = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O$$

Kaliumhydroxyd, Jod, Jodkalium, Jodsaures Kalium, Wasser

H. Ueber das Fluor.

Symbol = Fl. Atomgewicht = 19. (Einwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Fluors im allgemeinen.

Frage 363. Wie findet sich das Fluor?

Antwort. Das Fluor [1]) findet sich in der Natur ausschliesslich in Verbindung mit metallischen Elementen, wie hauptsächlich Calcium, Natrium und Aluminium etc. Am verbreitetsten kommt das Fluor als Fluorcalcium, Liparit oder Flussspat ($CaFl_2$) vor.

Es bildet mit Natrium und Aluminium den im südlichen Grönland in mächtigen Lagern vorkommenden, technisch besonders wichtigen Kryolit ($Na_6Al_2Fl_{12}$).

Auch finden sich geringe Spuren Fluor bezw. Fluorverbindungen in vielen natürlichen Wassern, wie im Meerwasser etc., in einer Anzahl Mineralien, so im Topas, Amphibol, den meisten Phosphaten (Apatit), in den Knochen und vorzüglich im Schmelz der Zähne, in vielen Pflanzen, der Milch u. s. w.

[1]) Siehe Erkl. 1061.

Erkl. 1061. Der Name „Fluor" kommt von dem latein. „fluo" = fliessen oder „fluor" = das Fliessen. Man hat dem Element diesen Namen gegeben, weil die zuerst bekannte Calciumverbindung desselben, d. i. der in der Hitze schmelzende Flussspat, in metallurgischen Prozessen vielfach als sog. Flussmittel verwendet wurde. Beigemischter Flussspat befördert nämlich das leichtere Schmelzen der Erze. Im Französischen führt das Fluor ausser dieser Bezeichnung auch noch den Namen „Phtore".

2). Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Fluors im allgemeinen.

Frage 364. Was kann man über die Darstellung und Eigenschaften des Fluors im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Die Darstellung des freien Fluors (Fl) ist bis jetzt mit Sicherheit noch nicht gelungen, indem dasselbe eine solch energische Affinität besitzt, dass es alle Metall-, Glas- und Porzellangefässe etc. angreift, besonders wenn

Erkl. 1062. Man hat auch durch Erhitzen von Fluorsilber in einem Strom völlig trockenen Chlors ein farbloses, stark riechendes, Glas und alle Metalle angreifendes Gas erhalten, in welchem man freies Fluor vermutet:

$$\underset{\text{Fluorsilber}}{Ag_2Fl_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl} + \underset{\text{Fluor}}{Fl_2}$$

Erkl. 1063. Da die Bedingung einer absoluten Abwesenheit von jeglicher Spur Wasser schwer zu erfüllen ist, so kann man wohl annehmen, dass die Darstellung des reinen Fluors mit den bis jetzt zu Gebote stehenden Mitteln kaum gelingen dürfte. Dem entsprechend blieben denn auch bislang alle Behauptungen, dass die Isolierung des freien reinen Fluors gelungen sei, regelmässig unbestätigt.

auch nur eine Spur von Feuchtigkeit zugegen ist. Ein freies Fluor enthaltendes, farbloses Gas hat man in der Weise dargestellt, dass man absolut trockenes Fluorsilber (Ag_2Fl_2) mit ganz wasserfreiem Jod [1]) in eine durch Erwärmen völlig trocken gemachte Glasröhre eingeschmolzen und dann auf 70—80° erhitzt hat [2]). Das etwa wie folgt freiwerdende Fluor

$$\underset{\text{Fluorsilber}}{Ag_2Fl_2} + \underset{\text{Jod}}{J_2} = \underset{\text{Jodsilber}}{Ag_2J_2} + \underset{\text{Fluor}}{Fl_2}$$

stellt dann ein farbloses Gas dar, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Dunkeln das Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ausscheidung von Sauerstoff zersetzt:

$$\underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Fluor}}{2\,Fl_2} = \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{4\,HFl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 1062.
[2]) „ „ 1063.

3). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Fluors im allgemeinen.

Frage 365. Was ist über die Verwertung und die Entdeckung des Fluors im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Da es bis jetzt noch nicht möglich geworden ist, weder die Darstellung noch die Erhaltung des freien Fluors mit Sicherheit zu erreichen, so konnte es auch irgend welche Nutzanwendung noch nicht finden.

Die Annahme der Existenz eines, dem Chlor ähnlichen Elements im Flussspat, d. i. des Elements Fluor, hat zuerst *Ampère* 1813 ausgesprochen, während es *Davy* zuerst versucht hat, dieses Element zu isolieren [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1064.

Erkl. 1064. Die Eigenschaft, dass der Flussspat, wenn er, mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt, erwärmt wird, ein Gas entwickele, welches Glas ätze (d. i. die Flusssäure, HFl), hat der Nürnberger Künstler *Heinrich Schwanhardt* bereits 1670 entdeckt.

19). Ueber die chemischen Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff.

Frage 366. Was ist über die chemischen Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Mit dem Wasserstoff bildet jedes der Halogene nur eine einzige Verbindung. In den Molekulen dersel-

ben ist stets ein Halogenatom mit einem Wasserstoffatom vereinigt.

Die Beständigkeit der Wasserstoffhaloide nimmt in dem Mass ab, als das Atomgewicht der entsprechenden Halogene zunimmt. Demnach kann man die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff folgendermassen anordnen:

a). Fluorwasserstoff = HFl; Molekulargewicht = 20,0
b). Chlorwasserstoff = HCl; „ = 36,5
c). Bromwasserstoff = HBr; „ = 81,0
d). Jodwasserstoff = HJ; „ = 128,0

---

a). Ueber den Fluorwasserstoff oder die Fluorwasserstoffsäure.

Formel = HFl. Molekulargewicht = 20,0.

α). Ueber die Darstellung des Fluorwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 367. Wie wird der Fluorwasserstoff im allgemeinen dargestellt?

Antwort. Der Fluorwasserstoff[1] [HFl] wird im allgemeinen in der Weise dargestellt, dass man a) Flussspat (Fluorcalcium) oder b) Kryolit (Fluoraluminium-Natrium) mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt:

a). $CaFl_2 + H_2SO_4 = 2\,HFl + CaSO_4$
Fluorcalcium, Schwefelsäure, Fluorwasserstoff, Schwefelsaures Calcium

b). $Na_6Al_2Fl_{12} + 6\,H_2SO_4 = Na_2Al_2(SO_4)_4 +$
Fluoraluminium-Natrium, Schwefelsäure, Schwefelsaures Aluminium-Natrium

$2\,Na_2SO_4 + 12\,HFl$
Schwefelsaures Natrium, Fluorwasserstoff

Man benutzt zu diesem Zweck den durch die Figur 240 dargestellten Apparat. Derselbe ist aus Platin oder Blei gefertigt und besteht aus dem kleinen Kessel a, dem daraufpassenden Helm b und der mit dem letzteren dicht verbindbaren U förmigen Vorlage c, welche an der Spitze mit einer engen Oeffnung zum Abzug von Luft und nicht kondensierten Gasen versehen ist.

Zunächst füllt man den Kessel a, wel-

Erkl. 1065. Der Fluorwasserstoff oder die Flusssäure führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Flussspatsäure, Hydriumfluorür; latein. = Acidum hydrofluoricum; französ. = Acide fluorhydrique, Acide phtorique; engl. = Hydrofluoric acid; etc.

Figur 240.

[1]) Siehe Erkl. 1065.

cher in dem Sandbad eines Ofens steht, halb voll mit 1 Teil feingepulverten Schwerspats und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und rührt das Gemisch mit einem Platin- oder Bleispatel gehörig durcheinander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, dichtet die Fugen zwischen dem Kessel a und dem Helm b und zwischen diesem und der Vorlage c und umgibt letztere mit einer Kältemischung.

Alsdann wird die Retorte allmählich gelinde erwärmt, jedoch nicht so stark, dass die Schwefelsäure verdampft. Es verdichten sich dann die in dem Kessel a entwickelten Dämpfe in der gekühlten Vorlage c und man erhält eine ziemlich konzentrierte Fluorwasserstoffsäure.

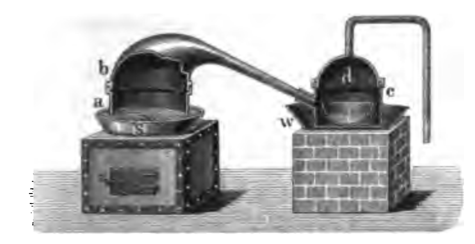
In dem Fall aber, wo es sich darum handelt, ohne eine kostspielige Platinretorte reine und besonders bleifreie Fluorwasserstoffsäure darzustellen, wendet man den durch die Figur 241 dargestellten Bleiapparat von *Briegleb* an [1]). Derselbe ist folgendermassen eingerichtet:

a ist der zur Aufnahme des Flussspat-Schwefelsäuregemenges bestimmte Kessel, welcher in dem auf einem Holzkohlenofen stehenden Sandbad s sitzt, und b der Helm, der in eine Vorlage mündet. Letztere besteht aus dem cylindrischen und mit seitlichem Tubulus versehenen Gefäss c und dem halbkugelförmigen Deckel d, an welchem sich oben zum Austritt von Luft und nicht kondensierten Dämpfen eine Röhre befindet. Die Vorlage steht in einem Kühlgefäss w und hat am Boden einen Bleikranz, auf welchem eine Platinschale steht, die eine der gewünschten Stärke der Fluorwasserstofflösung entsprechende Menge destillierten Wassers enthält.

Es löst sich dann bei der Destillation des Fluorcalcium-Schwefelsäuregemischs im Wasser der Platinschale nur reiner Fluorwasserstoff, während der an den inneren Apparatflächen kondensierte, und infolgedessen bleihaltige, an den Wandungen, und ohne in die Platinschale zu gelangen, herabrieselt [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1066a. [2]) Siehe Erkl. 1066b.

Figur 241.



Erkl. 1066a. Zur Darstellung grösserer Mengen roher, technischer Fluorwasserstoffsäure kann man den durch die Fig. 241 dargestellten Apparat in der Weise modifizieren, dass man statt des aus Blei gefertigten Kessels a und Helms b einen geräumigen, gusseisernen Topf anwendet, von dessen gutschliessendem, eisernem Deckel eine Bleiröhre nach dem Tubulus der bleiernen Vorlage c führt. Man wende dann aber auf 1 Kilo gemahlenen Flussspat 1 Kilo konzentrierte Schwefelsäure und 750 Gramm Absorptionswasser an und erhitze nach gehörigem Umrühren der Masse den eisernen Kessel auf freiem Feuer so lange, bis alle Flüssigkeit in demselben verdampft ist.

Erkl. 1066b. Der Fluorwasserstoff lässt sich vollkommen wasserfrei und rein als farblose, stark rauchende Flüssigkeit gewinnen, wenn man a) Fluorwasserstoffkalium (KFl_2H) für sich allein, oder b) trockenes Fluorsilber (AgFl) im Wasserstoffstrom erhitzt und das entweichende Gas durch Abkühlen kondensiert:

a). . . . $KFl_2H = KFl + HFl$
Fluorwasserstoffkalium, Fluorkalium, Fluorwasserstoff

b). . . $2AgFl + H_2 = Ag_2 + 2HFl$
Fluorsilber, Wasserstoff, Silber, Fluorwasserstoff

β). Ueber die Eigenschaften des Fluorwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 368. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Fluorwasserstoffs im allgemeinen?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Fluorwasserstoffs, welcher aus 95,05 % Fluor und 4,95 % Wasserstoff besteht, sind im allgemeinen die folgenden:

1). Der reine Fluorwasserstoff (HFl) stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas dar, welches stechend scharf riecht und schmeckt, eingeatmet äusserst giftig wirkt, an feuchter Luft raucht, ein spezifisches Gewicht von 0,693 auf Luft = 1 bezogen besitzt und sich in jedem Verhältnis in Wasser auflöst [1]). 1 Liter desselben wiegt bei 0° und einem Barometerdruck von 766 mm = 0,896 Gramm.

2). Auf —20° abgekühlt, kondensiert sich der Fluorwasserstoff und bildet dann eine leichtbewegliche, farblose, an der Luft rauchende und höchst energisch wirkende, äusserst scharfe Flüssigkeit von 0,9879 spezifischem Gewicht bei 12,0° auf Wasser = 1 bezogen, welche bei —34,5° noch nicht erstarrt, bei 19,5° siedet, sich in jedem Verhältnis mit Wasser vermischt und sowohl in reinem Zustand als auch in Form starker Lösungen bei der Berührung schmerzhafte Brandblasen und gefährliche Wunden erzeugt.

3). Der Fluorwasserstoff greift alle Körper mit Ausnahme von Platin und Gold, Guttapercha und einiger anderer, mehr oder weniger an, löst besonders Kieselerde und ihre Verbindungen, wie Glas, Porzellan etc. mit grosser Leichtigkeit [2]). Sie lässt sich daher in vollkommen reinem Zustand nur schwierig erhalten und wird in Lösungen, je nach der Stärke, in Gefässen von Gold, Platin oder Guttapercha sorgfältig an einem kühlen und abgeschlossenen Ort aufbewahrt [3]).

Erkl. 1067. Eine bei gewöhnlicher Temperatur reichlichst konzentrierte Lösung des Fluorwasserstoffs hat ein spezifisches Gewicht von 1,061 und siedet bei 30°. Dieselbe lässt beim Erwärmen so lange reines Fluorwasserstoffgas entweichen, bis ihr spezifisches Gewicht 1,15 beträgt und die Lösung noch 35—38 % Fluorwasserstoff enthält. Letztere siedet bei etwa 120° und kommt auch gewöhnlich unter der Bezeichnung „Fluorwasserstoff-" oder „Flusssäure" im Handel vor.

Erkl. 1068. Der Fluorwasserstoff bildet a) mit Metallen unter Entwickelung von Wasserstoff, b) mit Metalloxyden unter Abscheidung von Wasser, sog. Metallfluorüre, und c) mit Kieselsäureanhydrid flüchtiges, gasförmiges Fluorsilicium, welches d) in Berührung mit Wasser wiederum in gallertartig sich ausscheidende Kieselsäure und gelöst bleibenden Kieselfluorwasserstoff zerfällt:

a).	Fe	$+ 2HFl$	=	$FeFl_2$	+	H_2
	Eisen	Fluorwasserstoff		Eisenfluorür		Wasserstoff
b).	PbO	$+ 2HFl$	=	$PbFl_2$	+	H_2O
	Bleioxyd	Fluorwasserstoff		Bleifluorür		Wasser
c).	SiO_2	$+ 4HFl$	=	$SiFl_4$	+	$2H_2O$
	Kieselsäureanhydrid	Fluorwasserstoff		Fluorsilicium		Wasser
d).	$3SiFl_4$	$+ 4H_2O$	=	$Si(OH)_4$	+	$2H_2SiFl_6$
	Fluorsilicium	Wasser		Kieselsäure		Kieselfluorwasserstoff

Erkl. 1069. Von einem Vorkommen des Fluorwasserstoffs kann nirgends die Rede sein, indem er, wegen seiner ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit, in der Natur nicht zu existieren vermag.

[1]) Siehe Erkl. 1067.
[2]) „ „ 1068 und Experiment 198.
[3]) „ „ 1069.

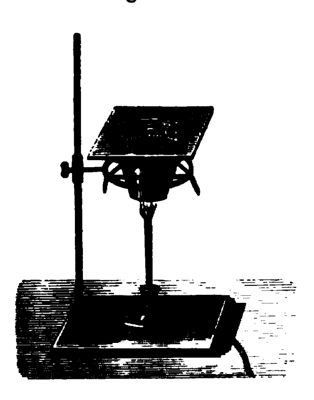
Frage 369. In welcher einfachen Weise kann man experimentell zeigen, dass der Fluorwasserstoff Glas oder Porzellan angreift?

Antwort. Bringt man fluorwasserstoffhaltige Dämpfe oder Flüssigkeiten mit Glas oder Porzellan in Berührung,

Erkl. 1070. Zu Aetzversuchen mit Fluorwasserstoff kann man auch statt einer Glasplatte den Deckel eines Porzellantiegels, und statt Wachs eine Auflösung von Asphalt in Terpentinöl (Asphaltlack) verwenden.

Ebenso lässt sich für gasförmigen Fluorwasserstoff, welcher eine matte, rauhe Aetzung bewirkt, eine verdünnte, wässerige Fluorwasserstofflösung (400 Gramm käufliche Flusssäure mit 1 Liter Wasser gemischt) benutzen. Letztere wird mit einem Pinsel aufgestrichen und bewirkt eine glatte, glänzende Aetzung.

Figur 242.



Erkl. 1071. Das nebenstehende Experiment 198 kann man noch einfacher in der Weise ausführen, dass man die mit Wachs oder Asphaltlack überzogenen und dann mit Schriftzügen oder Zeichnungen versehenen Glas- oder Porzellangegenstände direkt mit ganz feinem Flussspatpulver bestreut, einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure auftröpfelt und dann den Gegenstand einige Augenblicke schwach erwärmt, jedoch ohne dass der Deckgrund zum Schmelzen kommt. Spült man dann mit Wasser ab und entfernt den Wachs- oder Asphaltüberzug, so wird die Aetzung deutlich wahrzunehmen sein. Noch genauer und schärfer tritt dieselbe hervor, wenn man die betreffende Fläche mit etwas Kienruss oder einem andern Farbstoff überfährt.

so werden letztere energisch angegriffen, d. i. geätzt, und ihre früher glatten Oberflächen erscheinen dann deutlich uneben oder rauh.

Diese auflösende Wirkung des Fluorwasserstoffs auf Glas oder Porzellan etc. kann man daher einfach auf folgende Weise experimentell zeigen:

Experiment 198. Man überziehe eine Glasplatte[1]) mit einer dünnen Wachsschicht, indem man auf derselben ein Stückchen Wachs durch Erwärmen zum Schmelzen und hierauf durch Neigen zur gleichmässigen Verteilung bringt. Nachdem sich dann die Glasplatte wieder abgekühlt hat, schreibe oder zeichne man mit einer spitzen, harten Feder oder einem andern festen, dünnen Gegenstand so tief in die Wachsschicht der Platte, dass der Glasuntergrund deutlich sichtbar, bezw. an den überfahrenen Stellen von der Wachsschicht vollständig entblösst ist.

Alsdann menge man in einem Platin- oder Bleischälchen 1 Teil feingepulverten Flussspats und 2 Teile konzentrierter Schwefelsäure, stelle das Gemisch, wie in der Figur 242 dargestellt ist, auf den Träger eines Stativs und setze auf das Schälchen eine offene Pappschachtel, in deren Boden ein Loch von solcher Grösse ausgeschnitten ist, dass die Schachtel auf den Rand des Schälchens fest aufgesteckt werden kann.

Hierauf lege man die Glasplatte, mit der Wachsschicht nach unten gekehrt, so auf die Oeffnung der Pappschachtel, dass die beschriebene, bezw. mit einer Zeichnung versehene Stelle sich in dem vom Schachtelrand begrenzten Raum befindet.

Erwärmt man nun das Flussspat-Schwefelsäure-Gemisch in dem Schälchen ganz gelinde, so kondensieren sich auf der kühleren Glasplatte fluorwasserstoffhaltige Dämpfe in Form feiner Tröpfchen und das Glas wird an den von Wachs befreiten Stellen aufgelöst, bezw. angeätzt. Entfernt man dann wieder nach etwa 4—5 Minuten die Glasplatte und reinigt dieselbe mittels Benzin etc. vom Wachs, so findet man, dass der Fluorwasserstoff an den freien Stellen das Glas so tief aufgelöst hat, dass man die Schrift, bezw. die Zeichnung ganz deutlich erkennen kann[2]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1070.
[2]) „ „ 1071.

γ). Ueber die Verwertung des Fluorwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 370. Welche Verwertung findet der Fluorwasserstoff hauptsächlich?

Antwort. Der Fluorwasserstoff (HFl) findet sowohl in der Technik als auch in der Wissenschaft eine ausgedehnte Verwertung [1]).

In der Technik verwendet man ihn hauptsächlich zum Aetzen des Glases und in den chemischen Laboratorien bei den analytischen Arbeiten u. s. w. zum Aufschliessen (Zersetzen) von Mineralien, welche andern Lösungsmitteln widerstehen, wie die natürlich vorkommenden Silikate, künstliche Edelsteine (Glasflüsse) etc. etc.

Zu diesen Zwecken wird die Fluorwasserstoffsäure in der Regel in Flaschen, welche aus Guttapercha hergestellt sind, in den Handel gebracht.

[1]) Siehe Erkl. 1072.

Erkl. 1072. Das Einätzen von Zeichnungen auf Glas mittels Fluorwasserstoff wird im grossen im allgemeinen wie folgt ausgeführt:

Man malt oder schabloniert die Zeichnung mittels einer Auflösung von Asphalt in Terpentin auf einen lithographischen Stein, ätzt denselben mit Chlorwasserstoffsäure und reinigt ihn dann. Hierauf walzt man den Stein mit einer Druckfarbe aus 2 Teilen Asphalt, 2 Teilen Stearin und 3 Teilen Terpentinöl ein, so dass sich die herausgeätzten rauhen Vertiefungen mit Farbe füllen, während die erhabenen, nicht angeätzten, glatten Stellen, welche die Zeichnung bilden, frei bleiben.

Man druckt nun die Zeichnung auf Papier, legt letzteres einige Augenblicke in lauwarmes Wasser, presst es auf die zu ätzende Glasfläche fest und zieht es dann wieder vorsichtig herunter. Die aufgedruckte Zeichnung löst sich von dem feuchten Papier leicht ab und haftet fest auf dem Glas. Es erscheint jetzt die eigentliche Zeichnung frei, während der Grund durch Farbstoff gegen die Wirkung des Fluorwasserstoffs geschützt ist. Sobald nun die auf dem Glase haftende Farbe festgetrocknet ist, wird dasselbe mittels gasförmigen oder wässerigen Fluorwasserstoffs geätzt.

δ). Ueber die Entdeckung des Fluorwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 371. Was kann man über die Entdeckung des Fluorwasserstoffs erwähnen?

Antwort. Flussspat und Schwefelsäure wurden, wie bereits erwähnt, schon 1670 von *Schwanhardt* (nach einigen *Schwankhardt*) in Nürnberg zum Glasätzen benutzt. Dass letzteres aber durch eine sich aus obigem Gemisch entwickelnde besondere Säure, d. i. der Fluorwasserstoff, bewirkt werde, hat erst 1771 *Scheele* entdeckt.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Fluorwasserstoffs wurden hauptsächlich von *Gay-Lussac* [1]), *Thenard* und *Ampère* [2]) festgestellt, und namentlich hat letzterer zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass der sich aus Flussspat und Schwefelsäure entwickelnde Körper eine Wasserstoffsäure sein müsse.

[1]) Siehe Erkl. 1073.
[2]) „ „ 1074.

Erkl. 1073. Der berühmte Physiker und Chemiker *Louis Jos. Gay-Lussac*, geb. 6. Dez. 1778 zu St. Léonard, † 9. Mai 1850 in Paris, war seit 1808 Professor in Paris.

Erkl. 1074. Der verdiente Physiker *André Marie Ampère*, seit 1824 Professor in Paris, wurde am 22. Januar 1775 zu Lyon geboren und starb am 10. Juni 1836 in Marseille.

b). Ueber den Chlorwasserstoff oder die Chlorwasserstoffsäure.

Formel = HCl. Molekulargewicht = 36,5.

α). Ueber das Vorkommen des Chlorwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 372. Wo kommt Chlorwasserstoff vor?

Antwort. In geringen Mengen findet sich Chlorwasserstoff[1]) in den aus Vulkanen entweichenden Gasen und als wesentlicher Bestandteil im Magensaft, welcher circa 0,25 % desselben enthält.

[1]) Siehe Erkl. 1075.

Erkl. 1075. Der Chlorwasserstoff führt unter andern noch die Namen: Salzsäure, saurer Salzgeist, Hydrochlorsäure, Hydriumchlorür, Wasserstoffchlorid etc.

In fremden Sprachen sind für den Chlorwasserstoff hauptsächlich die folgenden Bezeichnungen gebräuchlich: lateinisch = Acidum hydrochloricum, Acidum hydrochloratum, Acidum muriaticum, Spiritus salis acidus; französisch = Acide chlorhydrique, Esprit de sel fumant, Acide marin, Acide muriatique etc.; englisch = Spiritus of salt, Muriatic acid; holländisch = Zoutzuur; italienisch = Acido idroclorico; russisch = Solnaïa kiposta; türkisch = Touz-rouhou; u. s. w.

β). Ueber die Bildung und Darstellung des Chlorwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 373. Wie kann der Chlorwasserstoff gebildet oder dargestellt werden?

Antwort. Der Chlorwasserstoff kann gebildet oder dargestellt werden:

1). durch direkte Vereinigung gleicher Volumen der Elemente Chlor und Wasserstoff[1]),

2). durch Einwirken von freiem Chlor auf wasserstoffhaltige Körper[2]) und

3). durch Zersetzen chlorhaltiger mittels wasserstoffhaltiger Verbindungen[3]).

[1]) Siehe Experiment 199.
[2]) „ Erkl. 998 und Experiment 183.
[3]) „ Antw. der Frage 377 u. Erkl. 1076.

Erkl. 1076. Den Chlorwasserstoff kann man auch in der Weise gewinnen, dass man in einem Glaskolben gewöhnliche, sogen. konzentrierte Salzsäure erhitzt und den sich entwickelnden Chlorwasserstoff, wie bekannt, mittels konzentrierter Schwefelsäure trocknet [siehe Antwort der Frage 380 unter 2).].

Frage 374. Was ist über die direkte Vereinigung der Elemente Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Chlor und Wasserstoff verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wenn sie sich unter vollkommenem Lichtabschluss miteinander in Berührung befinden. Ihre direkte Vereinigung zu Chlorwasserstoff erfolgt aber sofort, und zwar unter Feuerschein und Explosion[1]), sobald das Gasgemisch über 150° erwärmt, entzündet oder dem di-

[1]) Siehe Erkl. 1077.

Erkl. 1077. Ein Gemisch von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff nennt man „Chlorknallgas“. Sind nämlich die beiden Elemente in äquivalenten Mengen zusammengemischt, so vollzieht sich beim Belichten oder Entzünden ihre Vereinigung zu Chlorwasserstoff, infolge

der plötzlich freiwerdenden grossen Wärmemenge, unter lautem Knall (siehe Erkl. 372).

rekten Sonnenlicht ausgesetzt wird[1]), und allmählich, wenn man Wasserstoff in Chlorgas und umgekehrt Chlor in Wasserstoffgas verbrennt[2]).

[1]) Siehe Experiment 199.
[2]) „ die Experimente 200 u. 201.

Frage 375. Wie kann man die Bildung des Chlorwasserstoffs durch direkte Vereinigung der Elemente Chlor und Wasserstoff experimentell zeigen?

Antwort. Die Bildung des Chlorwasserstoffs (HCl) durch direkte Vereinigung der Elemente Chlor und Wasserstoff kann man in der bei den Experimenten 134—135 angegebenen Weise[1]) experimentell zeigen:

Experiment 199. Man füllt von zwei gleichgrossen Glascylindern den einen mit Chlor und den andern mit Wasserstoff, mischt die beiden Gase im Dunkeln, verschliesst hierauf die Cylinder und stellt letztere dann in Pappschachteln beiseite.

a). Setzt man nun mittels der durch die Fig. 175 dargestellten Einrichtung den einen der mit Chlor und Wasserstoff gefüllten und fest verkorkten Glascylinder plötzlich dem direkten Sonnenlicht aus[2]), so explodiert das sog. Chlorknallgas sofort unter heftiger Detonation und eine Dampfwolke von gebildetem Chlorwasserstoff wird sichtbar.

b). Nähert man jetzt, wie in der Fig. 243 dargestellt ist, nachdem man den Verschluss entfernt hat, der Oeffnung des zweiten, mit Chlorknallgas gefüllten und mit einem starken Handtuch umwickelten Glascylinders, welcher ebenfalls in einer Pappschachtel eingeschlossen ans Tageslicht gebracht wurde, eine Flamme, so entzündet sich das Gasgemisch und verbrennt unter kräftiger Verpuffung, so dass die Flamme ausgeblasen wird und dichte weisse Nebel von gebildetem Chlorwasserstoff aus dem Glascylinder steigen:

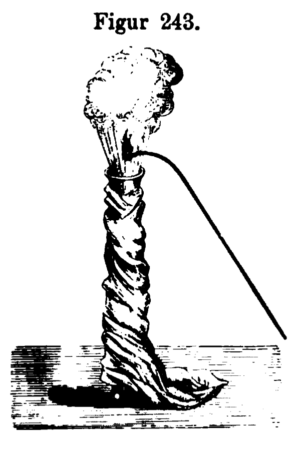
$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl$$
Chlor, Wasserstoff, Chlorwasserstoff

welche blaues Lackmuspapier röten und um einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab starken Rauch erzeugen[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1078.
[2]) „ „ 1079.
[3]) „ „ 1080.

Erkl. 1078. Die in nebenstehendem Experiment 199 demonstrierte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff durch Einwirkung des Lichts kann man auch in der Weise ausführen, dass man circa 400—500 Kubikcentimeter haltende, starke, weisse Arzneigläser, welche mit Wasser gefüllt in einer pneumatischen Wanne stehen, mit einem Gemisch von Chlor und Wasserstoff füllt, indem man zuerst so lange Chlor in die Flaschen einleitet, bis aus denselben die Hälfte des Wassers verdrängt ist und dann bei Lampenlicht den Rest des Wassers durch zugeführten Wasserstoff ersetzt. Man verkorkt und verbindet die mit Chlorknallgas gefüllten Flaschen recht fest und hüllt sie dann in ein Tuch ein. Wirft man nun von einer geschützten Stelle aus die so verwahrten Flaschen an einem, den direkten Sonnenstrahlen zugänglichen Ort in die Höhe, damit sich die Tuchhülle aufschürzen kann, so explodiert die Flasche in dem Moment mit lautem Knall, wo sich die Umwickelung löst und die Sonnenstrahlen das Chlorknallgas treffen.

Figur 243.



Erkl. 1079. Statt Sonnenlicht kann man auch zur Ausführung des Experiments 199 sog. Magnesiumlicht verwenden. Man lässt dann die mit Chlorknallgas gefüllten Glasflaschen oder

Glaskugeln an dem vor Sonnenlicht geschützten Ort der Füllung stehen, legt in unmittelbare Nähe derselben eine Messerspitze voll eines mittels der Finger und ohne zu reiben dargestellten Gemischs von 10 Gewichtsteilen metallischen Magnesiumpulvers und 17 Gewichtsteilen gepulverten chlorsauren Kaliums (sogen. Blitzpulver), welches sich mit einer entzündeten Lunte in Berührung befindet, und zieht sich dann an einen sichern Ort zurück. In dem Moment, wo das Feuer des Zünders das Magnesiumpulver berührt, verbrennt dasselbe blitzähnlich unter Entwickelung intensiver Lichtstrahlen und das Chlorknallgas explodiert in derselben Weise wie beim Einfallen von Sonnenstrahlen.

Erkl. 1080. Ein sehr leicht empfindliches und zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 199 geeignetes Chlorknallgas erhält man durch elektrolytische Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure (siehe den folgenden Abschnitt).

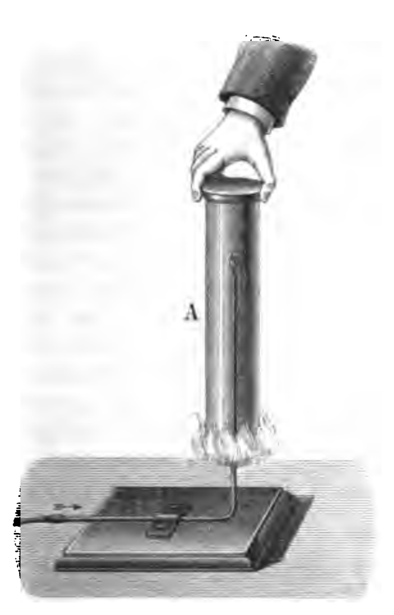
Frage 376. In welcher Weise kann man durch den Versuch anschaulich machen, dass

a). Chlor in Wasserstoffgas und

b). Wasserstoff in Chlorgas

unter Bildung von Chlorwasserstoff verbrennen?

Figur 244.



Antwort. Wird a) Chlor in Wasserstoffgas oder b) Wasserstoff in Chlorgas geleitet, so entsteht an der Stelle, wo das eine Gas zu dem andern strömt, eine Mischung von Chlor und Wasserstoff, welche, mit einer Flamme berührt, d. i. entzündet, zu Chlorwasserstoff verbrennt. Dauert die Zufuhr eines der beiden Gase zu dem andern, d. i. die ununterbrochene Bildung eines brennbaren Gasgemischs fort, so findet auch ein Aufhören in der Verbrennungserscheinung nicht statt und man nimmt dann, wie folgende Versuche veranschaulichen, eine anhaltende Chlorwasserstoffbildung, bezw. ein Fortbrennen als Flamme wahr.

a). Verbrennung von Chlor in Wasserstoffgas:

Experiment 200. Man fülle in einer pneumatischen Wanne einen mehrere Liter fassenden Glascylinder, siehe Fig. 244, mit reinem, luftfreiem Wasserstoffgas. Alsdann verbinde man durch Gummischlauch mit einem Chlorentwickler eine oben stumpf abgeschnittene, rechtwinkelig gebogene Glasröhre B und lasse aus derselben in senkrechter Haltung, mit der Oeffnung nach oben gekehrt, einen kräftigen Chlorstrom entweichen.

Hierauf hebe man den mit Wasserstoff gefüllten Glascylinder A etwas aus dem Wasser,

Erkl. 1081. Sollte etwa durch zu rasches Ueberstülpen des mit Wasserstoff gefüllten Glascylinders oder infolge Störung der Chloreinströmung das Chlor von der Wasserstoffflamme nicht entzündet werden, so hebe man den Glascylinder sofort wieder weg, indem sich sonst in demselben erhebliche Mengen Chlorknallgas bilden, welches sich entzünden und explodieren würde.

Figur 245.



und senke denselben, nachdem man das Gas entzündet hat, sofort und ohne umzukehren, wie in der Fig. 244 dargestellt ist, über die Glasröhre B. Es entzündet sich dann das entströmende Chlor in dem Augenblick, wo das Ende der Glasröhre B die Wasserstoffflamme passiert, brennt in der Wasserstoffatmosphäre einige Zeit mit schwach grünlichgelber Flamme fort und in dem Glascylinder entstehen weisse Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, welche blaues Lackmuspapier rot färben[1]).

b). Verbrennung von Wasserstoff in Chlorgas:

Experiment 201. Man verbinde mittels Gummischlauch eine rechtwinkelig gebogene und unten hakenförmig gekrümmte Röhre R mit einem Wasserstoffentwickler, entzünde das herausströmende Wasserstoffgas und senke die Röhre mit der Wasserstoffflamme, wie in der Fig. 245 gezeigt ist, in einen mit trockenem Chlorgas gefüllten, geräumigen Glascylinder C.

Es brennt dann das der Röhre R entströmende Wasserstoffgas in der Chloratmosphäre mit fahler Flamme fort und aus dem Glascylinder C steigen weisse, saure Dämpfe, welche blaues Lackmuspapier rot färben und um einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab einen dicken, weissen Rauch von Chlorammonium bilden.

[1]) Siehe Erkl. 1081.

Frage 377. Welches ist die wichtigste Darstellungsweise des Chlorwasserstoffs durch Zersetzen chlorhaltiger mittels wasserstoffhaltiger Verbindungen?

Antwort. Die wichtigste Darstellungsweise des Chlorwasserstoffs durch Zersetzen chlorhaltiger mittels wasserstoffhaltiger Verbindungen ist die aus Chlornatrium (Kochsalz) und Schwefelsäure[1]).

Wirken nämlich Schwefelsäure (H_2SO_4) und Chlornatrium aufeinander, so findet ein Austausch zwischen dem Wasserstoff der ersteren mit dem Natrium des letzteren statt, d. i. es ersetzt das Natrium des Chlornatriums in der Schwefelsäure den Wasserstoff und bildet schwefelsaures Natrium, während die freigestellten Elemente Chlor und Wasserstoff sich zu flüchtigem Chlorwasserstoff verbinden:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Chlornatrium, Schwefelsäure, Schwefelsaures Natrium, Chlorwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 1082 und Experiment 202.

Erkl. 1082. Zur direkten Darstellung von Chlorwasserstoff ist eigentlich ein Bedürfnis nicht vorhanden, indem der Gesamtbedarf desselben bei der Soda- und Pottaschefabrikation als Nebenprodukt gewonnen wird. Es werden nämlich Chlornatrium (Kochsalz) und Chlorkalium zum Zweck der Ueberführung in Soda (kohlensaures Natrium) und Pottasche (kohlensaures Kalium) zunächst mittels Schwefelsäure in schwefelsaure Salze verwandelt, wobei der in reichlichen Mengen zur Ausscheidung kommende Chlorwasserstoff in grosse Woulfsche Flaschen geleitet wird, welche aus Steingut hergestellt und mit etwas Absorptionswasser versehen sind. Der Chlorwasserstoff wird dann als starke, wässerige Lösung gewonnen und unter der Bezeichnung „rohe Salzsäure“ in den Handel gebracht.

Auf diese Weise werden denn auch von der

Gesamt-Salzsäureproduktion des Handels 85,7 % bei der Soda- und 14,3 % bei der Pottaschefabrikation gewonnen.

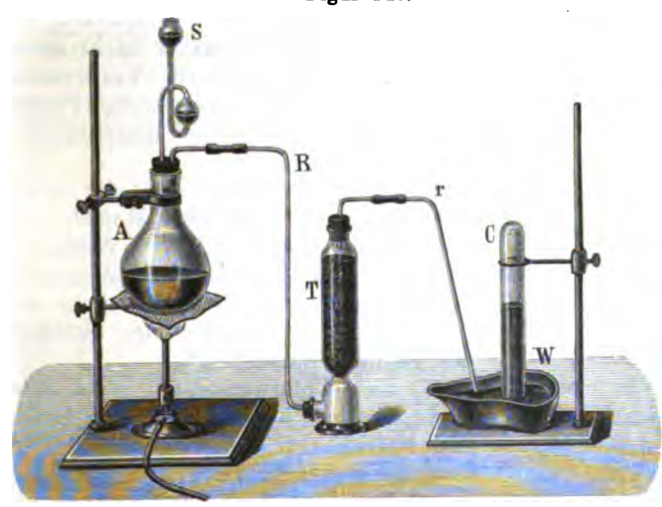
Frage 378. Wie kann man die Darstellung des reinen Chlorwasserstoffs durch Zersetzen von Chlornatrium mittels Schwefelsäure experimentell ausführen?

Antwort. Experiment 202. Man erwärme in einem geräumigen und mit der Sicherheitsröhre S versehenen Glaskolben A, siehe Fig. 246, circa 60 Gramm zerriebenes Kochsalz (Chlornatrium) mit 90 Gramm konzentrierter Schwefelsäure, welcher vorher noch 30 Gramm Wasser zugesetzt worden sind. Das sich sogleich entwickelnde Chlorwasserstoffgas leite man dann auf dem Weg R T r durch den mit Schwefelsäure-Bimssteinstückchen gefüllten Trockenturm T, um es, nachdem man die ersten lufthaltigen Gasmengen hat entweichen lassen, mittels der pneumatischen Wanne W in dem Glascylinder C über Quecksilber aufzufangen[1]).

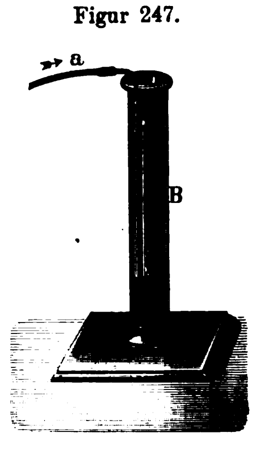
[1]) Siehe Erkl. 1083.

Erkl. 1083. Da das Chlorwasserstoffgas bedeutend schwerer ist als atmosphärische Luft, so kann man mit demselben, ähnlich wie mit Chlor, ohne Anwendung einer pneumatischen Wanne ein Gefäss füllen. Man verbindet dann durch den Gummischlauch a, siehe Fig. 247, mit dem Trockenturm T des Apparats Fig. 246 eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre, und leitet dann das Chlorwasserstoffgas, wie in der Fig. 247 angedeutet ist, auf den Boden des Cylinders B. Der letztere füllt sich dann sehr bald mit reinem Chlorwasserstoffgas, indem dasselbe die Luft aus dem Cylinder vollständig herausdrängt.


Figur 246.



Figur 247.



γ). Ueber die Eigenschaften des Chlorwasserstoffs und seiner wässerigen Lösung, der sog. Chlorwasserstoffsäure im allgemeinen.

Frage 379. Worin bestehen die hauptsächlichsten Eigenschaften des reinen Chlorwasserstoffs im allgemeinen?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des reinen Chlorwasserstoffs (HCl), welcher aus 97,25 % Chlor und 2,75 % Wasserstoff zusammengesetzt ist, bestehen im allgemeinen in folgenden:

1). Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, an feuchter Luft weisse, dichte

Erkl. 1084. Die Nebelbildung bezw. das Rauchen des Chlorwasserstoffs an der Luft wird durch den in der letzteren enthaltenen Wasserdampf verursacht. Der Chlorwasserstoff ist nämlich in reichlichem Mass in Wasser löslich, er wird daher von demselben begierig absorbiert. Da nun die wässerigen Lösungen, bezw. die Hydrat- oder Wasserverbindungen des Chlorwasserstoffs bedeutend weniger flüchtig sind, so findet infolgedessen gleichzeitig mit der Absorption eine Kondensation, bezw. Bildung feiner Bläschen, d. i. Bläschendampf oder Nebel, statt. Deshalb erzeugt auch reiner Chlorwasserstoff in vollkommen trockener oder wasserdampffreier Luft keinen Nebel oder Rauch.

Erkl. 1085. Die Verflüssigung des reinen Chlorwasserstoffgases erfolgt:

Bei einer Temperatur von:		Unter einem Druck von:
4,44° Cels.	=	30,67 Atmosphären
0,0° „	=	26,2 „
— 1,11° „	=	25,32 „
— 6,67° „	=	21,09 „
— 30,0° „	=	10,68 „
— 41,11° „	=	7,40 „
— 51,11° „	=	5,08 „
— 56,67° „	=	4,02 „
— 73,33° „	=	1,8 „

Erkl. 1086. Das Wort „Dissociation“ kommt von dem latein. „dissociātĭo“ = Trennung. In der Chemie bezeichnet man mit Dissociation den bewirkten Zerfall oder die Zersetzung einer Verbindung in ihre elementare Bestandteile mittels Wärme, im Gegensatz zu der Zersetzung durch chemische Mittel oder Reagentien.

Erkl. 1087. Unter einem Barometerdruck von 760 Millimetern absorbiert

1 Volumen Wasser:

bei 0° C.	=	525,2 Vol.	Chlorwasserstoffgas
„ 8° „	=	480,3 „	„
„ 14° „	=	462,4 „	„
„ 23° „	=	435,0 „	„

Die dabei entstehenden wässerigen Chlorwasserstofflösungen haben gesättigt:

bei einer Temperatur von:		ein spezifisches Gewicht von:		einen Gehalt an Chlorwasserstoff von:
0° C.	=	1,2257	=	45,15 Gew.%
8° „	=	1,2185	=	43,83 „ „
14° „	=	1,2074	=	42,83 „ „
23° „	=	1,2014	=	41,54 „ „

Nebel [1]) bildendes Gas von stechend scharfem und erstickendem Geruch und saurem Geschmack. Sein Volumengewicht beträgt 1,2474 auf Luft = 1 und 18,25 auf Wasserstoff = 1 bezogen. Bei 0° und 766 Millimetern Barometerdruck wiegt 1 Liter Chlorwasserstoff = 1,6131 Gramm. Er rötet blauen Lackmusfarbstoff, wirkt eingeatmet giftig und erzeugt bei längerer Berührung mit der Haut Jucken und Entzündung auf derselben.

2). Durch hohen Druck oder starke Abkühlung lässt sich der Chlorwasserstoff zu einer farblosen, leicht beweglichen und stark lichtbrechenden, scharfen, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit kondensieren, welche bis jetzt in den festen Zustand noch nicht übergeführt werden konnte [2]).

3). Der Chlorwasserstoff ist eine der beständigsten Verbindungen. Seine teilweise Dissociation [3]), d. i. der Zerfall, beginnt erst bei einer Temperatur von circa 1500°. Er ist daher nicht brennbar und vermag auch die Verbrennung nicht zu unterhalten, so dass eine Flamme in reinem Chlorwasserstoff augenblicklich erlischt [4]).

4). In Wasser löst sich der Chlorwasserstoff in reichlichem Mass [5]), und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Bildung von Wasserverbindungen, welche die gewöhnliche wässerige Chlorwasserstoff- oder Salzsäure des Handels darstellen [6]).

5). Der Chlorwasserstoff wird unter Bildung von Chlormetallen von Kalium und Natrium etc. und von Baryumoxyd u. a. m. zersetzt. Im ersteren Fall tritt freier Wasserstoff und im zweiten Fall Wasser auf [7]).

6). Der Chlorwasserstoff und seine wässerigen Lösungen, sowie alle löslichen Chlormetalle haben die charakteristische Eigenschaft, mit salpetersaurem Silber weisse, in Ammoniak leicht lösliche Niederschläge von Chlorsilber zu erzeugen [8]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1084.
[2]) „ „ 1085.
[3]) „ „ 1086.
[4]) „ Experim. 203.
[5]) Siehe Erkl. 1087.
[6]) „ Exp. 204 u. 208.
[7]) „ „ 205—207.
[8]) „ „ 214.

Frage 380. Worin bestehen die hauptsächlichsten Eigenschaften der wässerigen Lösung des Chlorwasserstoffs, der sog. Chlorwasserstoffsäure, im allgemeinen?

Antwort. Die hauptsächlichsten Eigenschaften der wässerigen Chlorwasserstoffsäure bestehen im allgemeinen aus folgenden:

1). Die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs, die sog. Chlorwasserstoff- oder Salzsäure, stellt im reinen Zustand eine farblose [1]) und ätzend wirkende Flüssigkeit dar, welche sehr sauer schmeckt, stechend scharf riecht und, wenn dieselbe konzentriert ist, raucht.

2). Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, zeigt die Chlorwasserstoffsäure ein spezifisches Gewicht von 1,21—1,24. Sie lässt dann unter der Erscheinung des Kochens beim Erwärmen fortwährend und so lange reichliche Mengen von Chlorwasserstoffgas entweichen, bis der Siedepunkt auf 110° Cels. gestiegen ist. Wird das Erwärmen dann noch fortgesetzt, so bleibt die Siedetemperatur bei 110° konstant [2]) und es destilliert eine wässerige Chlorwasserstoffsäure über, welche bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,101 zeigt und an der Luft nicht raucht. Dieselbe besteht aus 79,8 % Wasser und 20,2 % Chlorwasserstoff, entspricht nahezu der Formel $HCl + 8\,H_2O$, kann also als eine chemische Verbindung von 1 Molekul Chlorwasserstoff mit 8 Molekulen Wasser betrachtet werden.

3). Der wässerige Chlorwasserstoff besitzt ferner alle jene Eigenschaften, welche eine Säure charakterisieren. Er neutralisiert die stärksten Basen, bildet mit Oxyden und Hydroxyden der Metalle Metallchloride und Wasser [3]), mit Superoxyden Wasserstoffsuperoxyd [4]) oder freies Chlor und Metallchloride [5]) und löst viele Metalle unter Entwickelung von Wasserstoff zu Metallchloriden [6]).

4). Durch den elektrischen Strom wird in dem wässerigen Chlorwasserstoff nur dieser und nicht das Wasser zersetzt [7]).

Erkl. 1088. Die rohe Chlorwasserstoff- oder Salzsäure des Handels ist in der Regel durch einen geringen Eisenchloridgehalt etwas gelb gefärbt. Ausserdem ist sie aber auch noch durch kleine Mengen von Chlornatrium, schwefelsaures Natrium und Arsen verunreinigt.

Erkl. 1089. Das Wort „konstant" kommt von dem latein. „cōnstantĕr" = beharrlich, beständig, feststehend, unveränderlich.

Erkl. 1090. Die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure vollzieht sich in der Weise, dass in ihr der Wasserstoff durch Metalle oder durch sich wie Metalle verhaltende, zusammengesetzte Radikale (siehe die Erkl. 723—725) vertreten oder ersetzt wird. Treten die Metalle in Form von a) Oxyden oder b) Hydroxyden mit der Chlorwasserstoffsäure in Reaktion, so vereinigt sich der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Sauerstoff oder dem Hydroxyl (OH) der Metallverbindung zu Wasser und das dadurch isolierte Chlor mit dem freigestellten Metall zu einem Metallchlorid. Wirken aber c) unveränderte Metalle auf Chlorwasserstoff, so bleibt der Wasserstoff desselben isoliert. Diese Vorgänge kann man, wenn man für Metall = m setzt und die Valenz desselben, wenn sie mehr als 1 beträgt, durch eine rechts beigesetzte Zahl bezeichnet, durch folgende allgemeine Formeln ausdrücken:

a). $m_2O + 2\,HCl = 2\,mCl + H_2O$
Metalloxyd, Chlorwasserstoffsäure, Chlormetall, Wasser

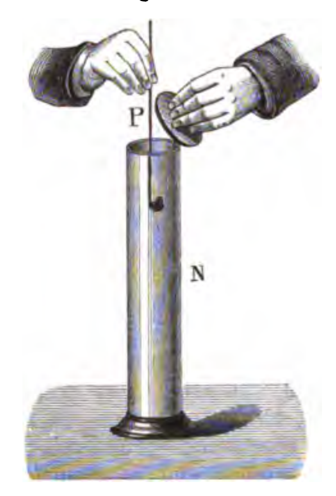
b). $m(OH) + HCl = mCl + H_2O$
Metallhydroxyd, Chlorwasserstoffsäure, Chlormetall, Wasser

c). $2\,m + 2\,HCl = m_2Cl_2 + H_2$
Metall, Chlorwasserstoffsäure, Chlormetall, Wasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 1088.
[2]) „ „ 1089.
[3]) „ „ 1090.
[4]) „ „ 473.
[5]) „ Antwort der Frage 327.
[6]) „ die Experimente 209—212.
[7]) „ Experiment 213.

Frage 381. In welcher Weise kann man experimentell darthun, dass der Chlorwasserstoff weder brennbar ist, noch die Verbrennung zu unterhalten vermag?

Figur 248.



Figur 249.



Antwort. Dass der Chlorwasserstoff weder brennbar ist, noch die Verbrennung zu unterhalten vermag, kann man unter anderem auf folgende Weise experimentell darthun:

Experiment 203. a). Man fülle einen geräumigen Glascylinder N mit trockenem Chlorwasserstoffgas und tauche dann in denselben, wie in der Fig. 248 gezeigt ist, mittels des Drahts P ein brennendes Kerzchen. Es entzündet sich dann das Chlorwasserstoffgas nicht und die Kerzenflamme erlischt.

b). Man leite, wie in der Fig. 249 dargestellt ist, Chlorwasserstoffgas auf den Boden eines Becherglases, in welchem eine Anzahl brennender Kerzen mittels Drahts staffelförmig befestigt sind.

Die Schicht des spezifisch schwereren Chlorwasserstoffs steigt dann allmählich in dem Gefäss und verdrängt schliesslich die atmosphärische Luft ganz, während gleichzeitig die Kerzen, von unten anfangend, sobald sie in das Gas eintauchen, bezw. von demselben erreicht werden, der Reihe nach verlöschen.

Frage 382. Mittels welchen Versuchs kann man die leichte und energische Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser veranschaulichen?

Erkl. 1091. Die leichte Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser kann man unter anderem auch noch wie folgt demonstrieren: a). Man tauche die Oeffnung einer mit Chlorwasserstoff gefüllten, weithalsigen und durch die Hand verschlossenen Glasflasche in Wasser und entferne dann die Hand. Das Wasser stürzt dann unter Absorption des Gases mit ziemlicher Heftigkeit in die Flasche.

Antwort. Bringt man Chlorwasserstoffgas mit Wasser in Berührung, so wird es von demselben reichlich und mit grosser Begierde verschluckt oder aufgelöst. Diese leichte und energische Absorption des Chlorwasserstoffs kann man, ähnlich der des Ammoniaks, mittels folgenden Versuchs trefflich veranschaulichen [1]:

[1]) Siehe Erkl. 1091.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

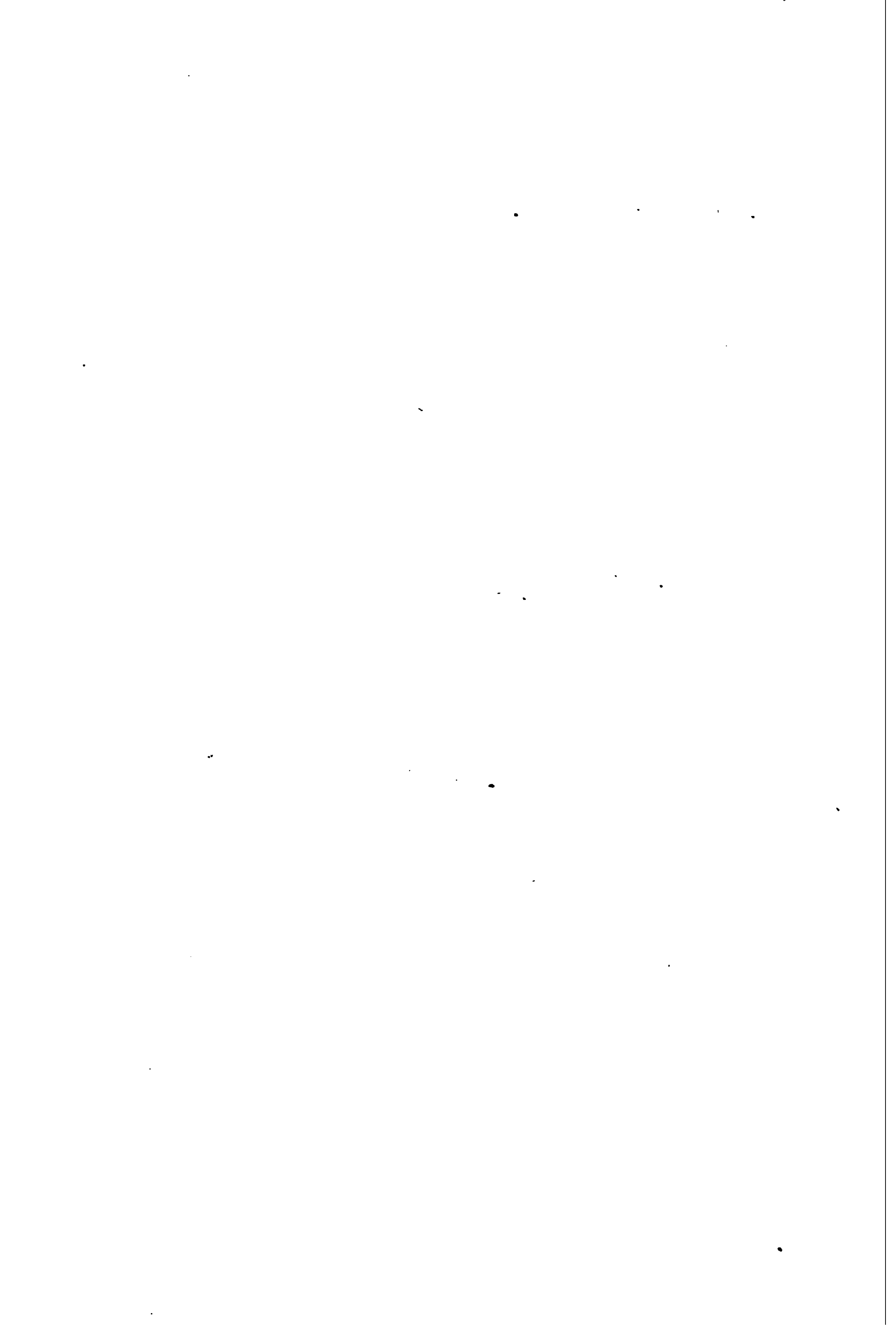
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

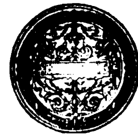
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



388. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 380. — Seite 401—416
Mit 16 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 380. — Seite 401—416. Mit 16 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1887.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

b). Man fülle mit Hilfe der pneumatischen Wanne b, siehe Fig. 250, den Glascylinder a über Quecksilber mit Chlorwasserstoffgas und bringe dann zu letzterem, ohne den Cylinder a aus dem Quecksilber herauszuheben, mittels der Hakenpipette p etwas blaues Lackmuswasser. Letzteres absorbiert dann das Chlorwasserstoffgas, färbt sich rot und das Quecksilber steigt rasch in die Höhe.

Figur 250.



Figur 251.



Experiment 204. Man fülle durch längeres, direktes Einleiten eine etwa 2 Liter haltende Flasche A, siehe Fig. 251, mit Chlorwasserstoffgas und verschliesse dieselbe mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, welcher mit einer am Ende r zugeschmolzenen Glasröhre versehen ist.

Hierauf stelle man die Glasflasche A, wie in der Fig. 251 dargestellt ist, derart umgekehrt auf einen Stativring, dass die Glasröhre r in das Glasgefäss B, welches mit Lackmusfarbstoff blau gefärbtes Wasser enthält, eintaucht. Bricht man dann mit einer Zange die unter Wasser befindliche zugeschmolzene Spitze der Glasröhre r ab, so steigt das Wasser infolge der in der Röhre noch enthaltenen Luft vorerst allmählich in die Höhe, springt aber von dem Augenblick an, wo die ersten Tropfen in der Flasche A hervorquellen, bezw. mit dem darin befindlichen Chlorwasserstoff in Berührung kommen, gleich einer blauen Fontäne und so lange mit ziemlicher Gewalt in die Höhe, bis sich die Flasche fast vollständig gefüllt hat. Es tritt nämlich durch die Absorption des Chlorwasserstoffs in der Flasche A eine momentane Gasverdünnung bezw. Druckverminderung ein, welche die atmosphärische Luft auszugleichen sucht.

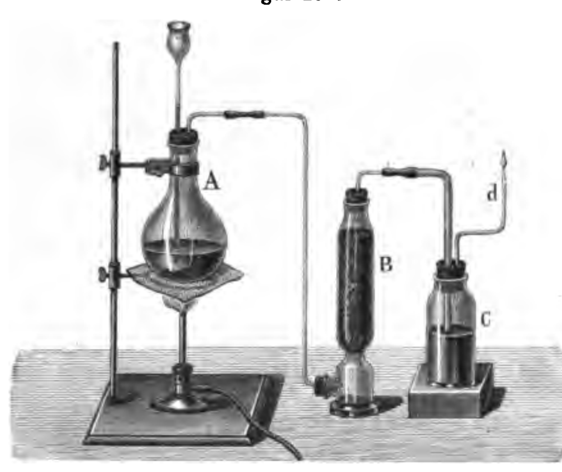
Die blaue Farbe des Wassers geht in eine rote über, sobald es in A Chlorwasserstoff absorbiert hat.

Frage 383. Wie kann man die Zerlegung des Chlorwasserstoffs durch Kalium oder Natrium experimentell zeigen?

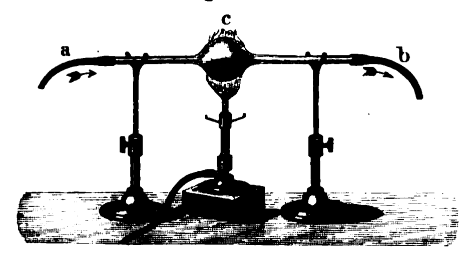
Antwort. Bringt man Natrium (Na) oder Kalium (K) mit Chlorwasserstoffgas

Erkl. 1092. Eine Auflösung von Natrium in Quecksilber, d. i. ein Amalgam (siehe Erkl. 1093) des Natriums, erzielt man in der Weise, dass man in Quecksilber, welches sich in einem Mörser befindet, kleine Stückchen gut getrockneten und von der Rinde befreiten Natriums einträgt und dann mit dem Reiber in dem Quecksilber zerdrückt und verrührt. Das Natrium entzündet sich dabei zum Teil unter Verpuffung. Es ist daher ratsam, Handschuhe anzuziehen und sich vor den aufsteigenden, giftigen Quecksilberdämpfen zu hüten. Handelt es sich darum, grössere Mengen von Amalgam darzustellen, so empfiehlt es sich, das Quecksilber unter Zusatz von etwas Paraffin zu erwärmen und dann das Natrium mittels eines spitzen Glasstabs aufzuspiessen und mit dem unter der Paraffinschicht befindlichen Quecksilber zu verrühren. Die Amalgamierung erfolgt dann gefahrlos und das Paraffin kann nach dem Erkalten abgehoben und der Rest dann mit Petroleumäther ausgewaschen werden.

Figur 252.



Figur 253.



Erkl. 1093. Die Verbindungen der Metalle miteinander nennt man im allgemeinen „Legierungen“ (siehe Erkl. 1094). Bildet aber Quecksilber einen Bestandteil einer Metallverbindung, so bezeichnet man letztere als „Amalgam“ (siehe Erkl. 1095).

in Berührung, so vereinigt sich das Chlor mit dem Metall zu Chlormetall und der Wasserstoff wird frei:

$$Na_2 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2$$

Natrium, Chlorwasserstoff, Chlornatrium, Wasserstoff

$$K_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2$$

Kalium, Chlorkalium

Diese Zerlegung des Chlorwasserstoffs kann man unter anderem wie folgt experimentell zeigen:

Experiment 205. In einem Glaskolben A, siehe Fig. 252, entwickele man, wie bereits früher gezeigt ist, einen schwachen Strom von Chlorwasserstoffgas, leite denselben durch die mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen des Trockenturms B und dann mittels einer weiten Glasröhre in eine Auflösung von 1 Teil Natrium in 200 Teilen Quecksilber, d. i. sog. Natriumamalgam[1], mit welchem die Flasche C etwa zur Hälfte gefüllt ist. Der Chlorwasserstoff zersetzt sich dann bei der Berührung mit dem Natriumamalgam; an der Oberfläche des letzteren scheidet sich Chlornatrium ab und aus dem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Ableitungsrohr d entweicht Wasserstoff, welcher sich beim Nähern einer Flamme entzündet.

Experiment 206. Man verbinde eine Kugelröhre c, siehe Fig. 253, in welche man kleine Kaliumstückchen gefüllt hat, durch den Gummischlauch a mit der Ausströmungsröhre des Trockenturms B des durch die Fig. 252 dargestellten Chlorwasserstoffentwicklers.

Erhitzt man nun das Kalium in der Röhre c und lässt dann einen schwachen Chlorwasserstoffgasstrom über dasselbe streichen, so überzieht sich das Metall mit einer weissen Salzkruste, schmilzt, entzündet sich schliesslich, und aus dem Gummischlauch b entweicht Wasserstoff.

Hat man in den Gummischlauch b ein spitzes offenes Glasröhrchen eingeschoben, so lässt sich der entweichende Wasserstoff entzünden und brennt dann infolge eines geringen Chlorkaliumgehalts mit violetter Flamme.

---

[1]) Siehe Erkl. 1092.

Erkl. 1094. Das Wort „Legierung" kommt von dem latein. „ligāre" (ital. „legáre") = binden, vereinigen, oder von dem griech. „λεγω" (lego) = zusammenlegen, und bezeichnet eine durch Schmelzung erzeugte Mischung bezw. Verbindung zweier oder mehrerer Metalle miteinander.

Erkl. 1095. Das Wort „Amalgam" entstand durch Buchstabenversetzung aus dem griech. „μάλαγμα" (málagma) = das Erweichende, mit vorgesetztem, den arabischen Artikel „al" enthaltenden „a", oder aus dem griech. „ἅμα" (ama) = zusammen und γαμέω (gaméo) = heiraten, sich verbinden. Hier zeigt es aber besonders an, dass es sich stets um eine quecksilberhaltige Verbindung handelt.

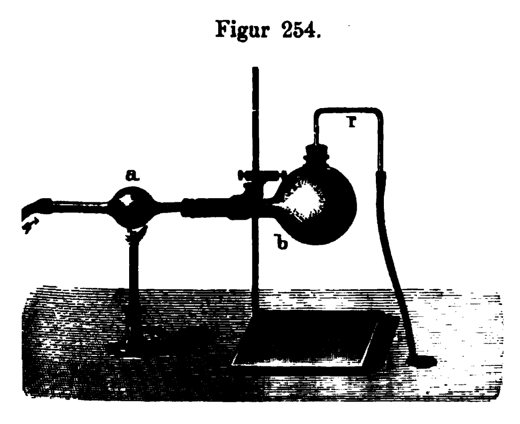
Frage 384. In welcher Weise lässt sich die zersetzende Wirkung des Baryumoxyds auf den Chlorwasserstoff durch einen Versuch veranschaulichen?

Antwort. Bringt man mit erwärmtem, wasserfreiem Baryumoxyd (BaO) vollkommen trockenen Chlorwasserstoff in Berührung, so wird letzterer zersetzt und zwar unter Bildung von Chlorbaryum und Wasser:

BaO	$+\ 2\,HCl$	$=\ BaCl_2$	$+\ H_2O$
Baryum-oxyd	Chlor-wasserstoff	Baryum-chlorid	Wasser

Dieser chemische Vorgang lässt sich in folgender Weise durch einen Versuch veranschaulichen:

Figur 254.



Experiment 207. Man fülle in die Kugel der Röhre a, siehe Fig. 254, etwas wasserfreies Baryumoxyd und verbinde sie dann mit dem Vorstoss b, welcher an einem Stativ befestigt und dessen Tubulus durch die Röhre r mit einem Ableitungsschlauch versehen ist.

Erhitzt man nun das Baryumoxyd in a und leitet dann einen kräftigen Strom vollkommen getrockneten Chlorwasserstoffs über dasselbe, so gerät es in heftiges Glühen und verwandelt sich unter Bildung von Wasser in Chlorbaryum. Die Kugel der Vorlage b beschlägt sich hierbei im Innern mit kleinen Wassertröpfchen, die überschüssigen Chlorwasserstoff aufgelöst enthalten.

Frage 385. Wie lässt sich die Auflösung des Chlorwasserstoffs in Wasser zu Chlorwasserstoff- oder Salzsäure mittels des Versuchs demonstrieren?

Erkl. 1096. Das geschmolzene Chlornatrium oder Kochsalz erhält man, wenn man gewöhnliches Kochsalz in einem bedeckten Porzellantiegel auf Rotglut bezw. bis zum Schmelzen erhitzt und dann auf eine Steinplatte giesst.

Antwort. Experiment 208. Man verbinde den Glaskolben A, in welchen geschmolzenes [1]) und in Stückchen zerschlagenes Chlornatrium (Kochsalz) gebracht ist, wie die Fig. 255 darstellt, mit der etwas Wasser enthaltenden Waschflasche B und letztere mit einer Reihe untereinander verbundenen Woulfschen Flaschen a, b, c, d

[1]) Siehe Erkl. 1096.

Erkl. 1097. Die wässerige Chlorwasserstoff- oder Salzsäure enthält in 100 Gewichtsteilen:

Bei einem Volumengewicht von:	Chlorwasserstoff:	bezw. Chlor:	Bei einem Volumengewicht von:	Chlorwasserstoff:	bezw. Chlor:
1,0020	0,408	0,397	1,1041	21,203	20,632
1,0040	0,816	0,795	1,1082	22,019	21,425
1,0080	1,631	1,588	1,1123	22,834	22,218
1,0120	2,447	2,381	1,1164	23,650	23,012
1,0160	3,262	3,174	1,1206	24,466	23,805
1,0200	4,078	3,968	1,1247	25,282	24,599
1,0239	4,893	4,762	1,1287	26,098	25,392
1,0279	5,709	5,554	1,1328	26,913	26,186
1,0318	6,524	6,348	1,1369	27,728	26,979
1,0357	7,340	7,141	1,1410	28,544	27,772
1,0397	8,155	7,935	1,1452	29,359	28,567
1,0437	8,971	8,729	1,1494	30,174	29,361
1,0477	9,786	9,522	1,1537	30,990	30,153
1,0517	10,602	10,316	1,1578	31,805	30,946
1,0557	11,418	11,109	1,1620	32,621	31,746
1,0597	12,233	11,903	1,1661	33,437	32,535
1,0637	13,049	12,697	1,1701	34,252	33,328
1,0677	13,863	13,490	1,1741	35,068	34,121
1,0718	14,679	14,284	1,1782	35,884	34,913
1,0758	15,494	15,077	1,1822	36,700	35,707
1,0798	16,310	15,870	1,1857	37,516	36,503
1,0838	17,126	16,664	1,1893	38,330	37,296
1,0879	17,941	17,457	1,1928	39,146	38,089
1,0919	18,757	18,250	1,1964	39,961	38,882
1,0960	19,572	19,044	1,2000	40,777	39,675
1,1000	20,388	19,837			

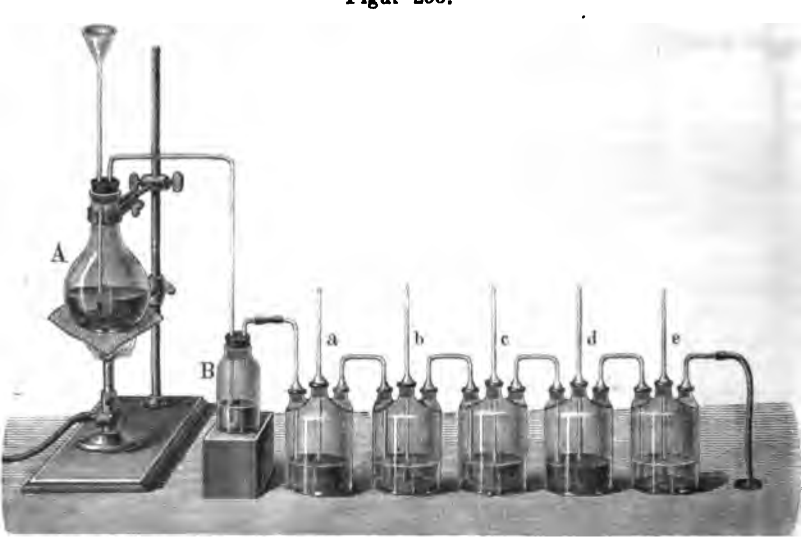
und e, welche etwa zum vierten Teil mit destilliertem Wasser gefüllt sind. Alsdann nehme man doppelt so viel konzentrierte Schwefelsäure als Kochsalz, mische dieselbe mit $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser und giesse sie dann durch die Trichterröhre in den Entwickler A.

Hierauf erwärme man das Schwefelsäure-Kochsalzgemisch in A so weit, dass eine ruhige und regelmässige Gasentwickelung stattfindet. Der gebildete Chlorwasserstoff gelangt nun zuerst in die Waschflasche B, wo die mitgerissenen Teilchen von Schwefelsäure und Kochsalz zurückgehalten werden, um dann auf dem Weg durch das Absorptionswasser in den Flaschen a, b, c, d und e grösstenteils verschluckt zu werden, während die nicht zur Auflösung gelangten Gasmengen durch den an e befestigten Gummischlauch in einen Abzug entweichen.

Das Leiten von Chlorwasserstoff durch die Woulfschen Flaschen a, b, c, d und e setze man so lange fort, bis die darin enthaltene Flüssigkeit möglichst gesättigt ist, bezw. nennenswerte Gasmengen darin nicht mehr aufgelöst werden[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1097.

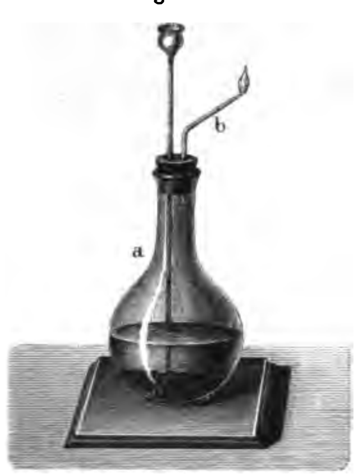
Figur 255.



Frage 386. Wie kann man das Verhalten wässeriger Chlorwasserstoffsäure zu Metallen, Metalloxyden, Metallhydroxyden und Metallsuperoxyden durch Versuche bestätigen?

Antwort. Die wässerige Chlorwasserstoffsäure löst, wie auch nachstehende Experimente bestätigen, viele Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn etc. unter Ent-

Figur 256.



Figur 257.



Figur 258.



Erkl. 1098. Der chemische Vorgang, welcher bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure a) auf Metalle, b) auf Metalloxyde, c) auf Metallhydroxyde und d) auf Metallsuperoxyde

wickelung von Wasserstoff und viele Metalloxyde und Metallhydroxyde unter Wasserbildung zu Chlormetallen. Wirkt die wässerige Chlorwasserstoffsäure auf Metallsuperoxyde, so entstehen bei denen der Alkalien oder alkalischen Erden Wasserstoffsuperoxyd und Chlormetall, und bei denen der Schwermetalle Chlormetall, Wasser und freies Chlor [1]):

Experiment 209. Man giesse Chlorwasserstoffsäure in einen Glaskolben a, siehe Fig. 256, welcher Eisenabfälle oder Zinkstückchen etc. enthält und mit einem Kork verschlossen ist, in welchem sich eine Trichterröhre und eine, zu einer Spitze ausgezogene Ausströmungsröhre b eingesteckt befinden.

Es entwickeln sich dann infolge Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Eisen bezw. Zink etc. aufeinander in dem Kolben a reichliche Mengen von Wasserstoff, welcher aus der Röhre b entweicht und, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist, entzündet werden kann.

Experiment 210. Man füge n einem Reagensröhrchen zu etwas Kupferoxyd oder Zinkhydroxyd etc. eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure.

Es werden dann die ersteren, besonders wenn man, wie in der Fig. 257 gezeigt ist, das Gemenge schwach erwärmt, bald und ohne dass Gasblasen auftreten, gelöst.

Experiment 211. Man schütte unter beständigem Rühren, wie in der Fig. 258 dargestellt ist, Baryumsuperoxyd in verdünnte Chlorwasserstoffsäure eines Becherglases B, welches durch Eiswasser in E kühl gehalten wird.

Das Baryumsuperoxyd löst sich dann, ohne dass eine Gasentwickelung eintritt, und in der Flüssigkeit findet sich Chlorbaryum und Wasserstoffsuperoxyd [2]).

Experiment 212. Man erhitze in einem Reagensröhrchen oder Glaskölbchen eine kleine Menge Bleisuperoxyd mit etwas konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und halte in die Oeffnung des Gefässes etwas blaues Lackmuspapier.

Es findet dann eine deutlich wahrnehmbare Entwickelung von Chlor statt, welches sowohl an seinem charakteristischen Geruch

---

[1]) Siehe Erkl. 1098.
[2]) „ „ 473.

stattfindet, wird im allgemeinen durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

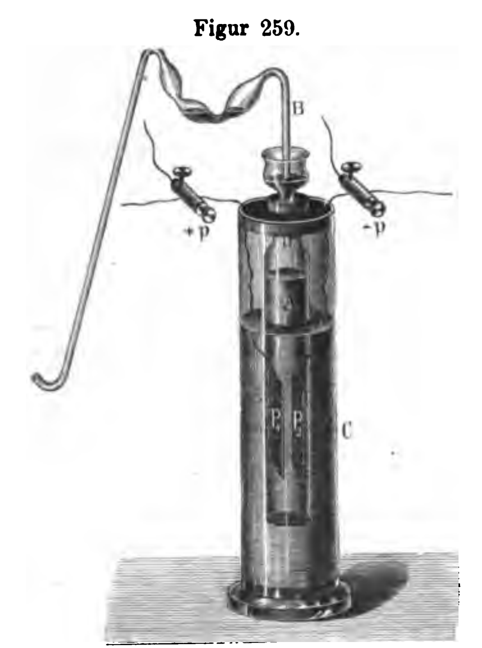
a).	Fe	$+ 2HCl =$	$FeCl_2 +$	H_2
	Eisen	Chlorwasserstoffsäure	Eisenchlorür	Wasserstoff
b).	CuO	$+ 2HCl =$	$CuCl_2 +$	H_2O
	Kupferoxyd	Chlorwasserstoffsäure	Kupferchlorür	Wasser
c).	$Zn(OH)_2$	$+ 2HCl =$	$ZnCl_2 +$	$2H_2O$
	Zinkhydroxyd	Chlorwasserstoffsäure	Zinkchlorid	Wasser
d).	BaO_2	$+ 2HCl =$	$BaCl_2 +$	H_2O_2
	Baryumsuperoxyd	Chlorwasserstoffsäure	Baryumchlorid	Wasserstoffsuperoxyd
	PbO_2	$+ 4HCl =$	$PbCl_2 + Cl_2 +$	$2H_2O$
	Bleisuperoxyd	Chlorwasserstoffsäure	Chlorblei	Chlor Wasser

als auch an der bleichenden Wirkung auf das feuchte Lackmuspapier erkannt wird[1]).

[1]) Siehe Antwort der Frage 327.

Frage 387. In welcher Weise kann man experimentell beweisen, dass in der wässerigen Chlorwasserstoffsäure nur der Chlorwasserstoff und nicht auch dessen Lösungsmittel vom elektrischen Strom zersetzt wird?

Figur 259.



Erkl. 1099. Durch das der Chlorwasserstoffsäure zugesetzte Kochsalz wird bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 213 die Absorption eines Teils des elektrolytisch ausgeschiedenen Chlors durch die Flüssigkeit fast vollständig verhindert, so dass der Wasserstoff und das Chlor in nahezu gleichgrossen Volumen gewonnen werden (siehe Erkl. 995).

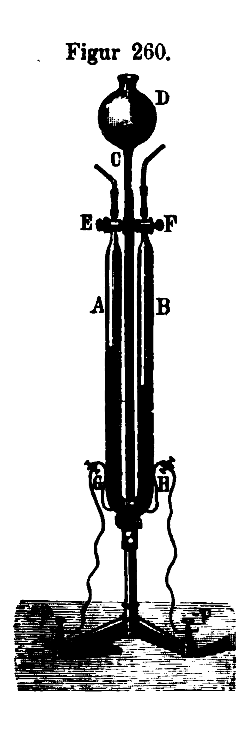
Antwort. Füllt man den Glascylinder A des durch die Fig. 259 dargestellten und in der Erkl. 381 näher beschriebenen sog. Bunsenschen Zersetzungsapparats mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so wird dieselbe, sobald man mittels der Polschrauben +p und —p die Elektroden P_1 und P_2 mit einer starken galvanischen Batterie verbindet, durch den elektrischen Strom in ihre Elemente zersetzt. Es entweicht dann, sobald alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist, aus der Röhre B, in deren birnförmigen Erweiterungen sich konzentrierte Schwefelsäure befindet, ein trockenes Gemisch von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff, d. i. reines Chlorknallgas [1]).

Dass aber bei der elektrolytischen Zersetzung der sog. Salzsäure nur der Chlorwasserstoff und nicht auch das ihn aufgelöst enthaltende Wasser zersetzt wird, kann man wie folgt experimentell beweisen:

Experiment 213. Man fülle einen sog. Hofmannschen Zersetzungsapparat, siehe Fig. 260, auf die beim Experiment 173 angegebene Weise mit einer Mischung aus $^1/_{10}$ Volumen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und $^9/_{10}$ Volumen gesättigter Kochsalzlösung[2]) und schliesse hierauf die Hahnen E und F. Verbindet man dann die Leitungsdrähte +p und —p der Elektroden G und H mit den

[1]) Siehe Erkl. 1077.
[2]) „ „ 1099.

Figur 260.



Polenden einer galvanischen Batterie, so wird der Chlorwasserstoff in seine Elemente zersetzt. Es scheidet sich in dem Röhrenteil A Chlor und in B Wasserstoff aus, wodurch die Flüssigkeit der Röhre C in den Trichteransatz D hinaufgedrückt wird.

Da nun die ausgeschiedenen Gasvolumen entsprechend der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs gleich gross sind, so beweist dieses, dass eine Wasserzersetzung nicht stattgefunden hat, indem in letzterem Fall verschieden grosse Gasmengen gewonnen werden müssten, da sich die Volumen der wasserbildenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff zu einander wie 1 : 2 verhalten. Oeffnet man die Hahnen E und F, so entweichen die in den Röhren A und B ausgeschiedenen Gase und können dann als Chlor bezw. als Wasserstoff, wie bereits früher erwähnt, charakterisiert werden.

Frage 388. Wie kann man die charakteristische Eigenschaft des Chlorwasserstoffs und der von demselben gebildeten Chlormetalle, mit salpetersaurem Silber weisse und in Ammoniak lösliche Niederschläge zu bilden, augenscheinlich machen?

Erkl. 1100. Das destillierte Wasser enthält, besonders wenn es bereits längere Zeit aufbewahrt ist, in der Regel geringe Spuren von Kohlensäure etc., welche beim Auflösen des salpetersauren Silbers die Bildung von kohlensaurem Silber, bezw. eine Trübung veranlassen können. Letzteres wird durch schwaches Ansäuern mit Salpetersäure verhindert, bezw. im eingetretenen Fall wieder aufgehoben.

Erkl. 1101. Die in nebenstehendem Experiment 214 demonstrierte Einwirkung von Chlorwasserstoff und Chlormetallen auf salpetersaures Silber vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

a). $HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$
Chlorwasserstoff, Salpetersaures Silber, Chlorsilber, Salpetersäure

b). $NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$
Chlornatrium, Salpetersaures Natrium

Antwort. Bringt man mit Chlorwasserstoffsäure (HCl) oder mit einem Chlormetall (mCl) eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silber ($AgNO_3$) in Berührung, so vereinigen sich stets Chlor und Silber zu Chlorsilber (AgCl), welches sich als weisser und in Ammoniak löslicher Niederschlag ausscheidet:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$
Salpetersaures Silber, Chlorwasserstoff, Chlorsilber, Salpetersäure

$$AgNO_3 + mCl = AgCl + mNO_3$$
Salpetersaures Silber, Chlormetall, Chlorsilber, Salpetersaures Metall

Diese charakteristische Reaktion des Chlorwasserstoffs und der Chlorverbindungen auf Silbernitrat kann man wie folgt augenscheinlich machen:

Experiment 214. Man löse circa 0,5 Gramm salpetersaures Silber (sog. Höllenstein) in circa 150 Gramm destilliertem Wasser, welches mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure angesäuert[1]) ist und fülle mit

[1]) Siehe Erkl. 1100.

c). $KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3$
Chlorkalium — Salpetersaures Kalium

d). $MgCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + Mg(NO_3)_2$
Chlormagnesium — Salpetersaures Magnesium

Erkl. 1102. Das Chlorsilber wird vom Ammoniak zu Chlorsilber-Ammoniak gelöst, aus welchem Salpetersäure das Chlorsilber unter Bildung von leichtlöslichem salpetersaurem Ammonium wieder ausscheidet:

$$2AgCl + 3NH_3 = 2AgCl \cdot 3NH_3$$
Chlorsilber Ammoniak Chlorsilber-Ammoniak

$$2AgCl \cdot 3NH_3 + 3HNO_3 = 2AgCl + 3(NH_4)NO_3$$
Chlorsilber-Ammoniak Salpetersäure Chlorsilber Salpetersaures Ammonium

der so erhaltenen klaren Flüssigkeit eine Anzahl Reagenscylinder $^1/_3$ voll.

Versetzt man dann tropfenweise von den Silberlösungen a) mit Chlorwasserstoffsäure, b) mit Chlornatriumlösung, c) mit Chlorkaliumlösung, d) mit Chlormagnesiumlösung[1]) u. s. w., so entstehen in denselben weisse, käsige Niederschläge von Chlorsilber. Letzteres dauert bei weiterem Zusatz von Chlorverbindungen so lange fort, als noch unzersetztes Silbernitrat in den Lösungen vorhanden ist.

Lässt man auf das ausgefällte Chlorsilber Licht einwirken, so färbt es sich allmählich dunkel, und fügt man zu der chlorsilberhaltigen Flüssigkeit Ammoniak, so löst sich das Chlorsilber, um beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure wieder auszufallen[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1101.
[2]) „ „ 1102.

δ). Ueber die Verwertung des Chlorwasserstoffs oder der Chlorwasserstoffsäure im allgemeinen.

Frage 389. Was kann man über die Verwertung des Chlorwasserstoffs im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Der Chlorwasserstoff findet als wässerige Lösung, d. i. Chlorwasserstoff- oder Salzsäure, seiner massenhaften Gewinnung und Billigkeit halber eine ausgedehnte Verwertung.

So verwendet man die Chlorwasserstoffsäure zur Darstellung einer grossen Anzahl technisch wichtiger Chlorverbindungen, wie: Chlorkalk (Bleichkalk), chlorsaures Kalium, Chlorammonium (Salmiak), Chlorantimon, Chlorbaryum, Chlorzink, Eisenchlorür, Eisenchlorid, Zinnsalz (Zinnchlorür) u. a. m. und zur Bereitung des Königswassers[1]).

Die Chlorwasserstoffsäure dient ferner unter anderem in der Leimfabrikation zum Trennen der Knochenerde von der Knorpelsubstanz, in der Zuckerfabrikation zur Wiederbelebung der Knochenkohle und zur Ueberführung des Zuckers der Rübenmelasse in gärungsfähigen Zucker[2]), in der Baumwollindustrie zur Zersetzung der gebildeten Kalkseifen. In der Sodafabrikation findet die Chlorwasserstoffsäure ferner Anwendung zum Ausschei-

Erkl. 1103. Der Bedarf einer Zuckerfabrik bei einer Verarbeitung von 200000 Centner Rüben beträgt circa 500 bis 600 Ballons Salzsäure.

[1]) Siehe Abschnitt 12.
[2]) „ Erkl. 1103.

den des Schwefels aus den Rückständen, in der Glasfabrikation zur Reinigung des Sandes von Metallen, wie hauptsächlich von Eisen, in der Metallurgie zum Ausbringen der Metalle Kupfer, Wismut, Nickel etc., zur Gewinnung von Kohlensäureanhydrid, sowie in mannigfacher Weise in der Färberei und in den chemischen Laboratorien. Auch als Heilmittel wird sowohl die reine Chlorwasserstoffsäure als auch eine grosse Reihe mit derselben dargestellter Präparate verwertet [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1104.

Erkl. 1104. In England verwendet man zum Versandt der Salzsäure nach *v. Wagner* statt der früher gebräuchlichen, zerbrechlichen Glas- und Steingutflaschen Holzfässer, welche inwendig mit einer circa 5 Millimeter dicken Schicht Guttapercha überzogen sind.

ε). Ueber die Entdeckung des Chlorwasserstoffs oder der Chlorwasserstoffsäure im allgemeinen.

Frage 390. Was ist über die Entdeckung des Chlorwasserstoffs im allgemeinen bekannt?

Antwort. Der Chlorwasserstoff ist als „Spiritus salis fumans“ (rauchender Salzgeist) schon seit der ältesten Zeit bekannt.

Die Darstellung der reinen wässerigen Lösung desselben, d. i. die Salzsäure, wurde zuerst von *Basilius Valentinus* [1]) gelehrt.

Ihre Eigenschaften erforschten ausser *Valentinus* später *Libavius* [2]) und *Glauber*, während das reine Chlorwasserstoffgas zuerst von *Priestley* über Quecksilber aufgefangen wurde.

Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs aus Chlor und Wasserstoff erkannte 1810 *Davy*.

[1]) Siehe Erkl. 1105.
[2]) „ „ 1106.

Erkl. 1105. *Basilius Valentinus*, welcher zuerst die Darstellung der Salzsäure und der Antimonsalze gelehrt hat, lebte 1413 in Erfurt.

Erkl. 1106. Der Alchemist *A. Libavius* hat 1595 das erste chemische Lehrbuch unter dem Titel „Alchemia“ veröffentlicht.

---

c). Ueber den Bromwasserstoff oder die Bromwasserstoffsäure.

Symbol = HBr. Molekulargewicht = 81.

α). Ueber die Darstellung des Bromwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 391. Welches sind die hauptsächlichsten Bildungsweisen des Bromwasserstoffs?

Antwort. Die hauptsächlichsten Bildungsweisen des Bromwasserstoffs [1]) sind unter andern die folgenden:

[1]) Siehe Erkl. 1107.

Erkl. 1107. Der Bromwasserstoff oder die Bromwasserstoffsäure kommt in der Natur nicht vor.

Er führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Hydrobromür, Wasserstoffbromid, Hydrobromsäure; latein. = Acidum hydrobromicum oder hydrobromatum; französ. = Acide hydrobromique; engl. = Hydrobromic acid; u. s. w.

1). Die synthetische Bildung, d. i. die aus seinen Elementen[1];

2). die Bildung durch Zersetzen von Brommetallen mittels starker Säuren, wie Phosphorsäure und Schwefelsäure[2];

3). die Bildung durch Zersetzen gewisser Bromüre, wie Phosphortribromür mittels Wasser[3]; und

4). die Bildung durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium, schwefligsaurem Natrium[4]) oder Schwefelwasserstoff[5] auf Brom bei Gegenwart von Wasser.

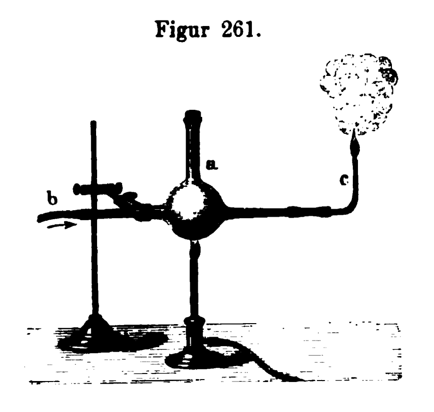
[1]) Siehe Experiment 215.
[2]) „ Antwort der Frage 393.
[3]) „ Experiment 216.
[4]) „ „ 217.
[5]) „ „ 218.

Frage 392. Was ist über die synthetische Bildung der Bromwasserstoffsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die synthetische Bildung der Bromwasserstoffsäure, d. i. die direkte Vereinigung des Broms mit dem Wasserstoff, vollzieht sich unter geringerer Wärmeentwickelung als die Synthese des Chlorwasserstoffs.

Wird ein Gemisch von gleichen Volumen Brom- und Wasserstoffgas dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur eine chemische Verbindung nicht statt. Dieselbe tritt nur ein, und zwar ohne Explosion, wenn das Gasgemisch vom elektrischen Funken durchschlagen, erhitzt[1]), oder, wie der folgende Versuch zeigt, entzündet wird:

Figur 261.



Experiment 215. Man füllt in die Kugel der dreiarmigen Röhre a, siehe Fig. 261, etwas Brom, verschliesst den aufrechtstehenden Hals und verbindet von den beiden seitlichen Röhrenschenkeln den einen durch den Gummischlauch b mit einem Wasserstoffentwickler und den andern mit einer aufwärtsgebogenen Röhre c.

Lässt man dann aus b Wasserstoffgas einströmen, während man gleichzeitig das in der Kugel befindliche Brom ganz gelinde erwärmt, so entsteht in dem Kugelapparat ein Gemisch von Brom- und Wasserstoffgas. Hält man nun, nachdem der Gasstrom einige Zeit gedauert hat, so dass alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, an die Oeffnung

Erkl. 1108. Die Vereinigung der Elemente Brom und Wasserstoff zu Bromwasserstoff durch Einwirkung von Wärme geht besonders leicht von statten, wenn feinzerteiltes Platin zugegen ist. Man kann daher die synthetische Darstellung des Bromwasserstoffs sehr gut mit dem durch die Fig. 112 dargestellten Apparat, ähnlich wie bei dem Experiment 84 angegeben ist, ausführen, indem man mittels der Röhre L in den Glaskolben A, worin Brom durch schwaches Erwärmen verdampft wird, Wasserstoff leitet. Der gebildete Bromwasserstoff entweicht dann aus der Röhre r^1 und kann durch Einleiten in Wasser zur Absorption gebracht werden.

[1]) Siehe Erkl. 1108.

der Röhre c eine Flamme, so entzündet sich das entweichende Gasgemisch, verbrennt mit gelblicher Flamme und unter Bildung dichter, feuchtes Lackmuspapier rötender Dämpfe zu Bromwasserstoff:

$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr$$

Wasserstoff Brom Bromwasserstoff

Frage 393. Wie kann man den Bromwasserstoff durch Zersetzen von Brommetallen mittels Säuren erhalten?

Antwort. Lässt man auf Brommetall, z. B. Bromkalium, verdünnte Phosphorsäure (H_3PO_4) oder Schwefelsäure (H_2SO_4) einwirken, so findet eine der Chlorwasserstoffbildung ähnliche Umsetzung statt und es entsteht Bromwasserstoff:

$$KBr + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + HBr$$

Bromkalium, Phosphorsäure, Zweifach saures phosphorsaures Kalium, Bromwasserstoff

$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr$$

Bromnatrium, Schwefelsäure, Saures schwefelsaures Natrium, Bromwasserstoff

Man kann daher Bromwasserstoff erhalten, wenn man in einem Destillationsapparat Bromkalium oder Bromnatrium mit einem Gemisch von 3 Volumen Phosphor- oder Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser gelinde erwärmt und das entweichende Bromwasserstoffgas auffängt[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1109.

Erkl. 1109. Die Bildung von Bromwasserstoff durch Zersetzen von Brommetallen mittels starker Säuren kann als geeignete Darstellungsmethode nicht angewendet werden, indem der Bromwasserstoff durch starke Säuren, wie besonders von der Schwefelsäure zersetzt und daher nicht rein gewonnen wird:

$$H_2SO_4 + 2\,HBr = 2\,H_2O + SO_2 + Br_2$$

Schwefelsäure, Bromwasserstoff, Wasser, Schwefligsäureanhydrid, Brom

Man kann zwar die Zersetzungsprodukte aus dem Bromwasserstoff dadurch entfernen, dass man das Gas eine Röhre passieren lässt, die mit amorphem Phosphor oder mit Bimssteinstückchen, welche mit starker Bromwasserstoffsäure getränkt sind, gefüllt ist; die Methode erscheint dann aber nicht mehr vorteilhaft.

Nach *Kekulé* und *Kaysser* wird die Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid bei der Darstellung von Bromwasserstoff aus Bromkalium und Schwefelsäure verhindert, wenn man letzterem Gemisch etwas amorphen Phosphor zusetzt.

Frage 394. In welcher Weise kann man reinen Bromwasserstoff darstellen?

Antwort. Brom und Phosphor verbinden sich direkt zu Phosphortribromür. Kommt letzteres aber mit Wasser in Berührung, so entstehen Bromwasserstoff und phosphorige Säure, von welchen nur ersterer flüchtig ist.

Diese chemischen Reaktionen vollziehen sich aber, wie durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt wird, unmittelbar nacheinander, wenn man Brom und Phosphor bei Gegenwart von Wasser aufeinander einwirken lässt:

$$P_4 + 6\,Br_2 = 4\,PBr_3$$

Phosphor, Brom, Phosphortribromür

$$4\,PBr_3 + 12\,H_2O = 12\,HBr + 4\,H_3PO_3$$

Phosphortribromür, Wasser, Bromwasserstoff, Phosphorige Säure

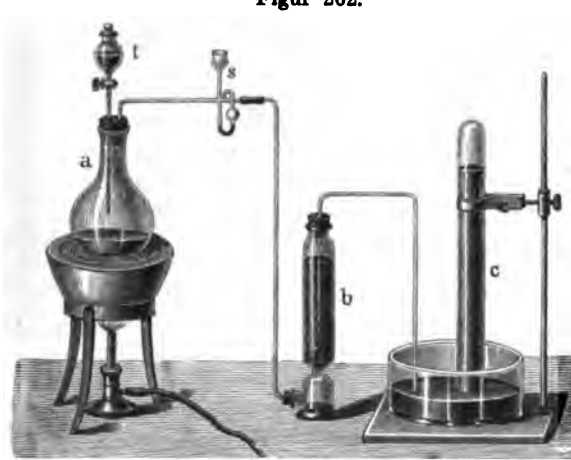
Erkl. 1110. Man kann zu der in nebenstehendem Experiment 216 demonstrierten Bromwasserstoffdarstellung statt Brom und Phosphor auch fertiges Phosphortribromür verwenden. Es werden dann in die Trichterröhre t 3 Teile Phosphortribromür und in den Glaskolben a $1^1/_2$ Teile Wasser gefüllt und die Reaktion durch tropfenweises Herablassen des Phosphortribromürs eingeleitet.

Erkl. 1111. Eine sehr bequeme Methode der Gewinnung von Bromwasserstoffgas ist die aus Copaïvaöl (siehe Erkl. 1112) und Brom:

Man verbinde eine circa 500 Gramm haltende tubulierte Retorte an ihrem höher gelegten Hals mittels des Korks a mit dem durch die Fig. 263 dargestellten Rückflusskühler (siehe Erkl. 1113), welcher bei b in eine zum Auffanggefäss führende Röhre mündet. Hierauf giesse man 60 Gramm Copaïvaöl in die Retorte,

befestige dann im Tubulus derselben einen sog. Tropftrichter (siehe Fig. 262 t) und fülle letzteren mit 25 Gramm Brom. Lässt man nun das Brom tropfenweise zu dem Copaïvaöl fliessen, so entweicht beim Erwärmen ein reichlicher Bromwasserstoffstrom. Man setzt das Einbringen von neuen Brommengen so lange fort, bis 150 Gramm des letzteren verbraucht sind, und gewinnt dann 142 Gramm Bromwasserstoff. Das Brom bildet nämlich einerseits mit dem Copaïvaöl ein Substitutionsprodukt und andererseits mit dem ausgeschiedenen Wasserstoff Bromwasserstoff, von welchen ersteres schliesslich als breiartige oder feste Masse in der Retorte zurückbleibt, während letzterer entweicht.

Figur 262.



Erkl. 1112. Das Kilo ätherisches Copaïvaöl (Oleum Balsami Copaïvae rectificatum) kostet circa 4 Mark. Dasselbe wird aus dem von Copaifera multijuga Hayne und andern Copaiferaarten gewonnenen Copaivabalsam durch Destillation mittels eingeleiteter Wasserdämpfe oder Erhitzen auf 300° dargestellt.

Erkl. 1113. Der aus Glas oder Blech bestehende Rückflusskühler, siehe Fig. 263, hat den Zweck, bei der Darstellung des Bromwasserstoffs aus Copaïvaöl und Brom die beim Erwärmen entweichenden Copaïvaöldämpfe zu kondensieren und dann in die Retorte zurückzuleiten. Dieses wird dadurch bewirkt, dass man den Kühlapparat bei c mit einer Wasserleitung oder einem Behälter verbindet. Das fortwährend einfliessende Kühlwasser umspült dann die in dem cylindrischen Gefäss e eingeschlossene Leitungsröhre a b und drängt das erwärmte Wasser bei d heraus.

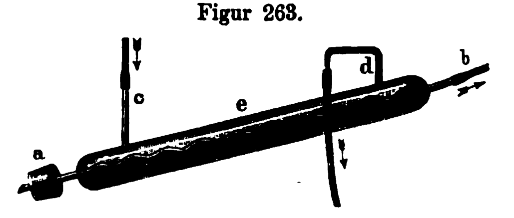
Man kann daher reinen Bromwasserstoff auf folgende Weise darstellen [1]):

Experiment 216. Man bringe in den Glaskolben a, siehe Fig. 262, 10 Teile Wasser und 1 Teil amorphen Phosphor, verschliesse denselben mit einem zweifach durchbohrten Kork, in welchen die mit Hahn und Glasstöpsel versehene Trichterröhre t und eine nach dem Reiniger b führende Leitungsröhre, an welche eine etwas Quecksilber enthaltende Sicherheitsröhre s angeschmolzen ist, eingeschoben sind. Der Reiniger b enthält feuchte Bimssteinstückchen, welche zur Ueberführung von entweichendem, freiem Brom in Bromwasserstoff mit amorphem Phosphor bestreut sind, und steht mit dem Quecksilber enthaltenden Auffangcylinder c in Verbindung.

Füllt man nun in die Trichterröhre t 10 Teile Brom, setzt den Stöpsel wieder fest auf und lässt dann von Zeit zu Zeit durch Oeffnen und Schliessen des Trichterhahns kleine Mengen Brom zu dem Phosphor fliessen, so findet besonders beim Umschwenken eine energische Reaktion statt und Bromwasserstoff entweicht in kräftigem Strom nach dem Auffangcylinder c. Hat nun die Bromwasserstoffentwickelung nachgelassen, bezw. ist alles Brom herabgeflossen, so erwärme man das Gemisch, wie in der Figur 262 gezeigt ist, zunächst auf dem Wasserbad und schliesslich, nachdem man die Trichterröhre t gegen ein Thermometer vertauscht hat, über einem Drahtnetz mittels freier Flamme auf 125° C. [2])

[1]) Siehe Erkl. 1110.
[2]) „ „ 1111.

Figur 263.



Frage 395. Wie wird das Bromwasserstoffgas aus unterschwefligsaurem oder schwefligsaurem Natrium, Brom und Wasser erhalten?

Antwort. Bringt man a) zu unterschwefligsaurem Natrium ($Na_2S_2O_3$) oder b) zu schwefligsaurem Natrium (Na_2SO_3) Brom und Wasser, so bildet sich, wie die nachstehenden Umsetzungsgleichungen erläutern, unter anderem Bromwasserstoff[1]):

a). $2Na_2S_2O_3 + 10H_2O + 2Br_2 = 4HBr +$
Unterschweflig- saures Natrium, Wasser, Brom, Bromwasserstoff

$2Na_2SO_4 + S_2 + 8H_2O$
Schwefelsaures Natrium, Schwefel, Wasser

b). $Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 +$
Schwefligsaures Natrium, Brom, Wasser, Schwefelsaures Natrium

$2HBr$
Bromwasserstoff

Erkl. 1114. Bei der Darstellung von Bromwasserstoff durch Einwirkung von Brom auf unterschwefligsaures Natrium oder auf schwefligsaures Natrium bei Gegenwart von Wasser wirkt Brom ähnlich wie Chlor auf das Wasser zersetzend und infolgedessen auch auf das unterschweflig- bezw. das schwefligsaure Natrium indirekt oxydierend.

Experiment 217. Lässt man daher in einem Destillationsapparat zu 6 Teilen zerriebenem unterschwefligsaurem oder zu schwefligsaurem Natrium und 1 Teil Wasser mittels eines Tropftrichters allmählich 3 Teile Brom fliessen und erwärmt dann das Gemisch, so erhält man reichliche Mengen von Bromwasserstoff. Letzterer entweicht in kräftigem Strom und kann, wenn er durch einen Reiniger geleitet wird[2]), über Quecksilber als reines Gas aufgefangen werden.

Erkl. 1115. Zum Befreien des Bromwasserstoffs von beigemengtem Bromdampf kann man auch den Reiniger mit feuchten Glasscherben und kleinen Stücken gewöhnlichen Phosphors füllen.

[1]) Siehe Erkl. 1114.
[2]) „ „ 1115.

Frage 396. Auf welche Weise kann man die Bildung von Bromwasserstoff durch Einwirkung von Brom auf Schwefelwasserstoff experimentell zeigen?

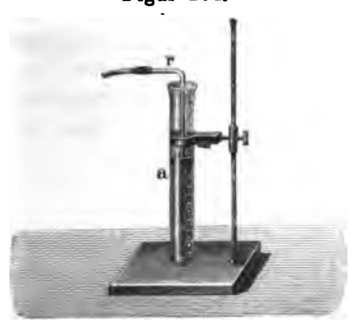
Antwort. Leitet man Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem sich Brom befindet, so verbindet sich letzteres mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Bromwasserstoff und freier Schwefel wird ausgeschieden:

$$2H_2S + 2Br_2 = 4HBr + S_2$$
Schwefelwasserstoff, Brom, Bromwasserstoff, Schwefel

Diese Bromwasserstoffbildung kann man auf folgende Weise experimentell zeigen:

Experiment 218. Man fülle das Reagensgläschen a, siehe Fig. 264, zur Hälfte mit Wasser und giesse dann in dasselbe einige Tropfen Brom. Hierauf leite man mittels der Röhre r so lange Schwefelwasser-

Figur 264.



Erkl. 1116. Will man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welchem Brom zugesetzt ist, eine grössere Menge und stark konzentrierte Bromwasserstofflösung gewinnen, so setze man bei Ausführung des Experiments 218 dem Wasser von Zeit zu Zeit und sobald es entfärbt ist, neue Brommengen zu.

stoff aus einem Entwickler[1]) in das in dem Reagensglas enthaltene Bromwasser, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt erscheint und auch das am Boden befindliche Brom vollständig verschwunden ist. Man erhält dann eine durch den ausgeschiedenen Schwefel milchig getrübte, starke Bromwasserstofflösung[2]), welche nach dem Filtrieren durch Fliesspapier klar und farblos erscheint.

[1]) Siehe Erkl. 811.
[2]) „ „ 1116.

β). Ueber die Eigenschaften des Bromwasserstoffs oder der Bromwasserstoffsäure im allgemeinen.

Frage 397. Welche Eigenschaften hat der Bromwasserstoff im allgemeinen?

Antwort. Der Bromwasserstoff, welcher aus 98,74 % Brom und 1,26 % Wasserstoff besteht und eine grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorwasserstoff zeigt, hat im allgemeinen folgende Eigenschaften:

1). Er ist ein schweres, farbloses, scharf riechendes, saures Gas, welches an der Luft dicke Nebel bildet. Sein Volumengewicht beträgt 2,7310 auf Luft = 1 und 40,5 auf Wasserstoff = 1 bezogen. Bei 0° und 766 Millimetern Barometerdruck wiegt 1 Liter Bromwasserstoff = 3,5316 Gramm.

2). Bei einer Abkühlung auf — 73° C. verdichtet sich der Bromwasserstoff schon bei dem gewöhnlichen Luftdruck zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 69° siedet und bei — 120° zu einer eisartigen Masse erstarrt.

3). Mit Wasser, von welchem der Bromwasserstoff in reichlichem Mass absorbiert wird[1]), bildet er die sogen. wässerige Bromwasserstoffsäure. Letztere scheidet beim Abkühlen auf — 15° die kristallinische und bei — 11° schmelzende Verbindung $HBr + 2H_2O$ aus und gibt beim Erhitzen so lange Bromwasserstoff ab, bis bei 125,5° die Siedetemperatur konstant bleibt und dann eine wässerige Bromwasserstoffsäure von 1,485 spezif. Gewicht und einem Gehalt von 47,5 % Bromwasserstoff übergeht[2]).

4). Gegen Metalle, Metalloxyde und Metallhydroxyde verhält sich sowohl der

Erkl. 1117. Wasser von 10° absorbiert bei gewöhnlichem Luftdruck das 600fache seines Volumens an Bromwasserstoffgas. Hierbei sind die Bromwasserstoffvolumen auf 0° und 760 Millimeter Barometerdruck reduziert angegeben. Man kann die unter Wärmeentwickelung und mit grosser Begierde erfolgende Bromwasserstoffabsorption durch Wasser in derselben Weise, wie beim Chlorwasserstoff angegeben ist, experimentell darthun (siehe Experiment 204 und Erkl. 1091).

Erkl. 1118. Bei einer Temperatur von 15° enthält Bromwasserstofflösung vom spezifischen Gewicht:

1,038	= 5 %	reinen Bromwasserstoff
1,077	= 10 %	„ „
1,117	= 15 %	„ „
1,159	= 20 %	„ „
1,204	= 25 %	„ „
1,252	= 30 %	„ „
1,305	= 35 %	„ „
1,365	= 40 %	„ „
1,445	= 45 %	„ „
1,515	= 50 %	„ „
1,78	= 82 %	„ „

[1]) Siehe Erkl. 1117.
[2]) „ „ 1118.

Erkl. 1119. Die Reaktionen des Bromwasserstoffs und seiner wässerigen Lösungen auf Metalle, Metalloxyde und Metallhydroxyde werden durch folgende Gleichungen erläutert:

$$2\,HBr + Fe = FeBr_2 + H_2$$
Bromwasserstoff, Eisen, Eisenbromür, Wasserstoff

$$2\,HBr + MgO = MgBr_2 + H_2O$$
Bromwasserstoff, Magnesiumoxyd, Brommagnesium, Wasser

$$HBr + KOH = KBr + H_2O$$
Bromwasserstoff, Kaliumhydroxyd, Bromkalium, Wasser

reine Bromwasserstoff als auch seine wässerigen Lösungen dem Chlorwasserstoff vollständig ähnlich [1]).

5). Der Bromwasserstoff wird durch Chlor zersetzt, indem das Chlor eine grössere Affinität zum Wasserstoff hat als das Brom [2]). Seine Dissociation tritt auch früher ein als die des Chlorwasserstoffs und zwar schon bei Rotglut (circa 800° Cels.).

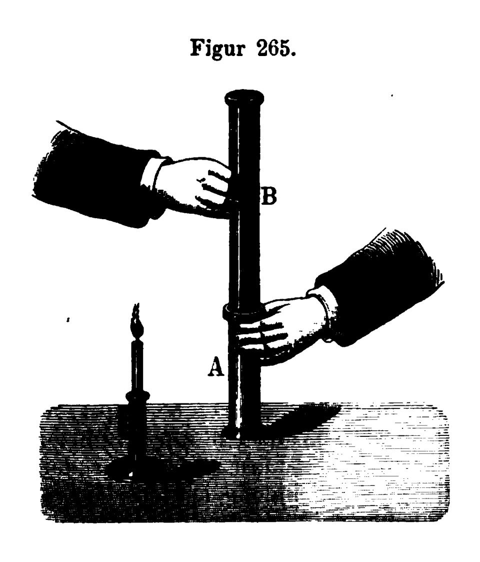
6). Die wässerige Chlorwasserstofflösung wird an der Luft allmählich zersetzt und braun, indem der Sauerstoff letzterer sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet und Brom ausgeschieden wird:

$$2\,HBr + O = H_2O + Br_2$$
Bromwasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Brom

[1]) Siehe Erkl. 1119.
[2]) „ die Experimente 219 und 220.

Frage 398. Wie kann man sich von der Zersetzbarkeit des Bromwasserstoffs durch Chlor überzeugen?

Figur 265.



Erkl. 1120. Wendete man bei der Zersetzung des Bromwasserstoffs durch Chlor, siehe die Experimente 219 u. 220, einen Ueberschuss des letzteren an, so würden die braunen Bromdämpfe bald

Antwort. Da die Affinität des Wasserstoffs zu Chlor grösser ist als zu Brom, so wirkt das Chlor auf den Bromwasserstoff zersetzend. Bringt man daher mit Bromwasserstoff, oder einer wässerigen Lösung desselben, Chlor in Berührung, so tritt eine braune Färbung ein, indem unter Bildung von Chlorwasserstoff Brom ausgeschieden wird:

$$Cl_2 + 2\,HBr = 2\,HCl + Br_2$$

Von dieser Zersetzbarkeit des Bromwasserstoffs durch Chlor kann man sich nun unter anderem auf folgende Weise überzeugen:

Experiment 219. Man fülle von den zwei verschieden grossen [1]) Glascylindern AB, siehe Fig. 265, den kleineren A mit trockenem Chlorwasserstoff und den grösseren B mit Bromwasserstoff und stülpe dann, wie in der Figur dargestellt ist, die beiden Cylinder aufeinander. In dem Mass nun, als sich die beiden Gase miteinander mischen, verbreitet sich in den beiden Glascylindern ein brauner Dampf von ausgeschiedenem Brom.

Oder:

Experiment 220. Man leite auf den Boden eines mit Bromwasserstoffgas oder

[1]) Siehe Erkl. 1120.

verschwinden und Tropfen von rotgelbem Chlorbrom sich bilden:

$$HBr + Cl_2 = HCl + BrCl$$

Bromwasserstoff — Chlor — Chlorwasserstoff — Chlorbrom

einer wässerigen Lösung desselben gefüllten Glascylinders einen langsamen Chlorstrom[1]). Es findet dann in dem Bromwasserstoffgas eine von unten nach oben fortschreitende und in der Bromwasserstofflösung eine allmählich stärker werdende Bromausscheidung bezw. Braunfärbung statt.

[1]) Siehe die Figuren 247 und 264.

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Bromwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 399. Was ist über die Verwertung und die Entdeckung des Bromwasserstoffs im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Bromwasserstoff wird, ausser zu wissenschaftlichen Zwecken in den chemischen Laboratorien, auch noch als Heilmittel verwertet, jedoch immer nur in verhältnismässig geringen Mengen.

Seine Anwendung in der Medizin, wo der Bromwasserstoff durchweg in Form wässeriger Lösungen benutzt wird, hat zwar in neuerer Zeit zugenommen, allein dieselbe ist noch zu gering, um für die chemische Industrie von Bedeutung zu sein.

Zuerst dargestellt wurde der Bromwasserstoff von *Balard*, dem Entdecker des Broms.

d). Ueber den Jodwasserstoff oder die Jodwasserstoffsäure.

Symbol = HJ. Molekulargewicht = 128.

α). Ueber die Darstellung des Jodwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 400. Wie kann Jodwasserstoff gebildet werden?

Erkl. 1121. Der Jodwasserstoff führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Hydriumjodür, Hydrojod- oder Hydrojodinsäure; latein. = Acidum hydrojodicum; engl. = Hydrojodic acid; französ. = Acide jodhydrique, Acide hydriodique; u. s. w.

Erkl. 1122. Das Wort „analog“ kommt von dem griech. „ἀνάλογος“ (análogos) = vernunftsgemäss, ganz oder teilweise übereinstimmend, ähnlich.

Erkl. 1123. Uebergiesst man ein Jodmetall, z. B. Jodkalium, mit Schwefelsäure, so scheidet sich Jodwasserstoff aus:

$$KJ + H_2SO_4 = KHSO_4 + HJ$$

Jodkalium — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Kalium — Jodwasserstoff

Antwort. Der Jodwasserstoff[1]), welcher sich in der Natur nicht vorfindet, bildet sich im allgemeinen analog[2]) dem Bromwasserstoff. Da aber der Jodwasserstoff eine weniger beständige Verbindung als Bromwasserstoff ist, so kann er in nennenswerten Mengen aus Jodmetallen mittels Schwefelsäure nicht mehr dargestellt werden, indem letztere den ausgeschiedenen Jodwasserstoff grösstenteils sofort wieder weiter zersetzt[3]).

Der Jodwasserstoff kann also unter andern gebildet werden:

[1]) Siehe Erkl. 1121.
[2]) „ „ 1122.
[3]) „ „ 1123.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.


Das vollständige

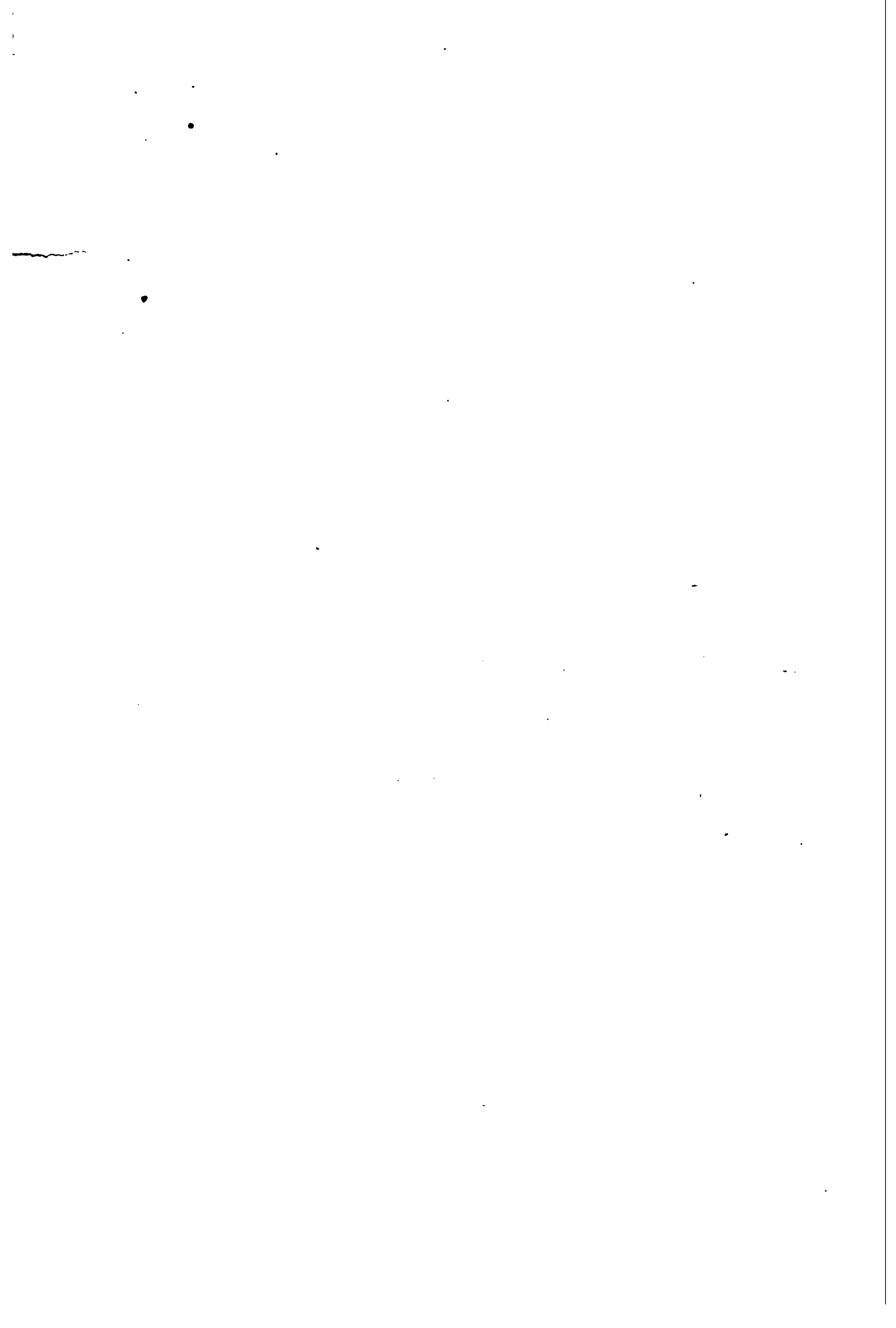
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

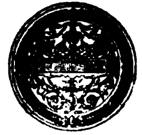
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



398. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 388. — Seite 417—432.
Mit 7 Figuren.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen** der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.
Fortsetzung von Heft 388. — Seite 417—432. Mit 7 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1888.
Verlag von Julius Maier.

Da aber Schwefelsäure zersetzend auf Jodwasserstoff, bezw. letzterer energisch reduzierend auf Schwefelsäure wirkt, so bilden sich schliesslich, unter Abscheidung von Jod: Wasser und Schwefligsäureanhydrid. Die entweichenden Dämpfe bestehen also hauptsächlich aus Schwefligsäureanhydridgas und violetten Joddämpfen und nur aus einem geringen Teil von unzersetzt gebliebenem Jodwasserstoff:

$$\underset{\text{Jodwasserstoff}}{2\,HJ} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO_2} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

1). auf synthetischem Weg [1]),
2). aus Jod und Phosphor, bezw. Jodphosphor und Wasser [2]),
3). aus Schwefelwasserstoff und Jod [3]) und
4). aus Copaïvaöl und Jod [4]).

[1]) Siehe Antwort der Frage 401.
[2]) „ die Experimente 221 u. 222.
[3]) „ Experiment 223.
[4]) „ „ 224.

Frage 401. Wie kann Jodwasserstoff synthetisch dargestellt werden?

Erkl. 1124. Die synthetische Jodwasserstoffbildung kann man mittels des durch die Fig. 261 dargestellten Apparats oder einer andern Kugelröhre demonstrieren. Man bringt in den kugelförmigen Teil a des Apparats etwas Jod, erwärmt zuerst die nach c führende Röhre zu schwacher Rotglut und hierauf, unter Einleiten von Wasserstoff in b, ganz gelinde auch das Jod in a. Es entweicht dann aus der Röhre c ein dichte, weisse Nebel bildendes und blauen Lackmus rötendes, saures Gas von reichlichem Jodwasserstoffgehalt. Hält man dann an die Oeffnung der Röhre c eine Flamme, so entzündet sich der überschüssige Wasserstoff und aus der Flamme entweichen violette Joddämpfe, welche sich an einer darüber gehaltenen kalten Porzellanschale als braungelber Jodanflug kondensieren. Es wird nämlich der Jodwasserstoff, durch die starke Hitze der Flamme, in Jod und Wasserstoff, von denen letzterer wieder verbrennt, zersetzt:

$$2\,HJ = H_2 + J_2$$
$$H_2 + H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Erkl. 1125. Zur synthetischen Darstellung von Jodwasserstoff kann man auch den Apparat, Figur 112, benützen. Man legt dann in die Röhre V¹V zwischen den platinierten Asbest P und das Ende V (etwa bei l) eine kleine Menge Jod, erhitzt den Asbest und leitet hierauf mittels der Röhre r Wasserstoff durch den Apparat. Es erwärmt sich dann die Röhre bei l so viel, dass eine genügende Menge Joddampf entwickelt wird.

Antwort. Die Vereinigung von Jod und Wasserstoff zu Jodwasserstoff erfolgt nicht mehr unter Wärmeentwickelung, sondern unter Wärmeabsorption; es verbinden sich deshalb beide Elemente weder bei einfacher Berührung, noch unter dem Einfluss des Lichts. Der Jodwasserstoff kann daher aus seinen Elementen nur unter Anwendung von Wärme synthetisch dargestellt werden, und zwar am leichtesten, wenn ein Gemisch von Joddampf und Wasserstoff über Platinschwamm oder platinierten Asbest, welcher auf ca. 150° C. erwärmt ist, geleitet wird.

Da aber auf diese Weise einerseits nur eine teilweise Verbindung der Elemente Jod und Wasserstoff zu erreichen ist, und anderseits schon bei 180° wieder eine Dissociation derselben stattfindet, so kann auf synthetischem Weg reiner Jodwasserstoff mit Vorteil nicht angewendet werden [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1124 und 1125.

Frage 402. In welcher Weise kann man den Jodwasserstoff aus Jod und Phosphor bezw. Jodphosphor und Wasser gewinnen?

Antwort. Lässt man auf Jodphosphor Wasser einwirken, so bildet sich Jodwasserstoff. Dasselbe findet aber auch analog der Bromwasserstoffbildung statt, wenn man Jod, Phosphor und Wasser zusammenbringt:

Erkl. 1126. Da Jodwasserstoff von Wasser absorbiert und von Quecksilber zersetzt wird, so kann er über diesen nicht aufgefangen werden.

Erkl. 1127. Mit dem Apparat, Figur 266, kann man Jodwasserstoff auf die gleiche Weise wie beim Experiment 222 gewinnen, wenn man mittels des Tropftrichters t in die Retorte a zu 1 Gramm amorphem Phosphor (siehe Erkl. 1128) allmählich und unter Erwärmen eine Lösung von 20 Gramm Jod, 14 Gramm Jodkalium und 40 Gramm Wasser einfliessen lässt.

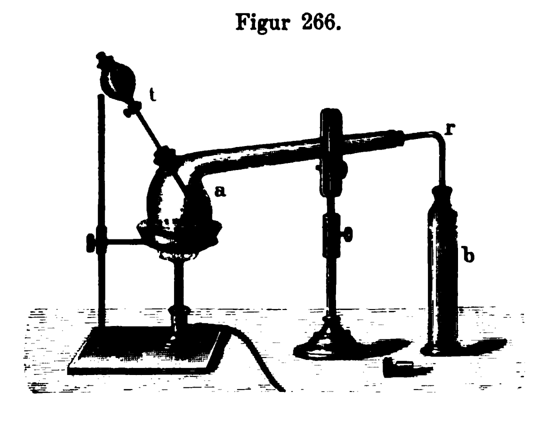
Die chemische Reaktion verläuft dann entsprechend der Gleichung:

$$P_4 + 8\,KJ + 10\,J_2 + 16\,H_2O = 28\,HJ + 4\,K_2HPO_4$$

Phosphor, Jodkalium, Jod, Wasser, Jodwasserstoff, Einfachsaures phosphorsaures Kalium (Dikaliumhydrophosphat)

Erkl. 1128. Wenn man bei der Jodwasserstoffdarstellung aus einer Lösung von Jod in Jodkalium (siehe Erkl. 1127) gewöhnlichen statt amorphen Phosphor anwendet, so geht die Zersetzung unter Explosion vor sich.

Figur 266.



$$P_4 + 6\,J_2 = 4\,PJ_3$$

Phosphor, Jod, Jodphosphor

$$PJ_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HJ$$

Jodphosphor, Wasser, Phosphorige Säure, Jodwasserstoff

oder:

$$P_4 + 6\,J_2 + 12\,H_2O = 12\,HJ + 4\,H_3PO_3$$

Phosphor, Jod, Wasser, Jodwasserstoff, Phosphorige Säure

Den Jodwasserstoff kann man daher auf folgende Weise gewinnen:

Experiment 221. Man schütte in eine Retorte 1 Teil amorphen Phosphor, 15 Teile Wasser und 20 Teile Jod und erwärme das Gemisch ganz allmählich. Den sich in reichlicher Menge entwickelnden Jodwasserstoff fängt man nun in der Weise auf, dass man ihn auf den Boden eines trockenen Glascylinders[1]) leitet. Der spezifisch schwerere Jodwasserstoff verdrängt dann in demselben die atmosphärische Luft nach oben und füllt schliesslich das Auffanggefäss vollständig.

Experiment 222. In die ca. 300 Gramm haltende tubulierte Retorte a, siehe Fig. 266, an welcher die nach dem Auffanggefäss b führende Leitungsröhre r befestigt ist, bringe man 1 Gramm amorphen Phosphor. Hierauf versehe man den Tubulus mit der Tropfröhre t und fülle letztere mit einer Auflösung von 2 Gramm Jod in 1 Gramm wässeriger Jodwasserstofflösung (sog. Jodwasserstoffsäure) von 1,7 spezifischem Gewicht.

Lässt man nun, jedoch ohne die Retorte zu erwärmen, die Jodlösung langsam zum Phosphor tropfen, so entwickelt sich Jodwasserstoff. Nachdem die Gasentwickelung anfängt nachzulassen, erwärme man die Retorte gelinde und erneuere dann, sobald auch jetzt eine Jodwasserstoffentwickelung nicht mehr stattfindet, noch einmal die Füllung in der Trichterröhre t unter gleichzeitiger Unterbrechung des Erwärmens und wiederhole das Verfahren[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1126.
[2]) „ „ 1127.

Frage 403. Wie kann man die Jodwasserstoffbildung aus Jod und Schwefelwasserstoff experimentell zeigen?

Antwort. Kommen Jod und Schwefelwasserstoff miteinander in Berührung, so ersetzt das Jod in dem Schwefelwasserstoff den Schwefel und man erhält Jodwasserstoff und freien Schwefel:

$$2\,J_2 + 2\,H_2S = 4\,HJ + S_2$$

Jod — Schwefelwasserstoff — Jodwasserstoff — Schwefel

Diese Bildungsweise des Jodwasserstoffs kann man, analog der des Bromwasserstoffs, unter andern wie folgt experimentell zeigen:

Experiment 223. Man zerreibe circa 1 Gramm Jod, schütte dasselbe in ein etwa zur Hälfte mit Wasser gefülltes Reagensgläschen und leite mittels einer bis auf den Boden desselben reichenden Glasröhre Schwefelwasserstoff in langsamem Strom in die Flüssigkeit. Letztere färbt sich dann braun, indem der zunächst gebildete Jodwasserstoff das übrige, in der Flüssigkeit suspendierte[1]) Jod auflöst. Verstärkt man dann den Schwefelwasserstoffstrom, so vollzieht sich die Jodwasserstoffbildung mit grosser Energie[2]), und die Flüssigkeit wird entfärbt. Filtriert man dann den ausgeschiedenen Schwefel ab, so erhält man, je nach der Menge des angewendeten Wassers, eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung von Jodwasserstoff, welche durch Destillation und Entfernen der zuerst übergehenden Teile gereinigt werden kann[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1129.
[2]) „ „ 1130.
[3]) „ „ 1131.

Erkl. 1129. Das Wort „suspendiert“ kommt von dem latein. „suspendĕre“ = schwebend machen, aufhängen. Hier bezeichnet es, dass ein fein zerkleinerter, unlöslicher Körper in einer Flüssigkeit zerteilt ist. Wird nämlich ein pulverförmiger fester oder ein flüssiger Körper in eine Flüssigkeit gebracht, welche ihn nicht aufzulösen vermag, so verteilt er sich beim Schütteln in derselben. Ist nun der Körper fest und spezifisch schwerer als die Flüssigkeit, so erhält er sich in derselben, je nach dem Grade seiner Verkleinerung, schon nach geringen Bewegungen, bezw. Erschütterungen, mehr oder weniger lang schwebend.

Erkl. 1130. Das Wort „Energie“ kommt von dem griech. „ἐνέργεια“ (enérgeia) = Wirksamkeit, Kraft.

Erkl. 1131. Das nebenstehende Experiment 223 kann man auch in der Weise ausführen, dass man das Jod in Jodkalium auflöst und dann von Anfang an in die Jodlösung einen starken Schwefelwasserstoffstrom einleitet. Die Reaktion vollzieht sich dann in kurzer Zeit. Da das Jodkalium gelöst bleibt, so muss zur Entfernung des letzteren das Filtrat noch der Destillation unterworfen werden.

Frage 404. Wie kann man verfahren, um die Jodwasserstoffgewinnung aus Copaïvaöl und Jod zu veranschaulichen?

Antwort. Bringt man Jod und Copaïvaöl zusammen, so entzieht das Jod dem Copaïvaöl Wasserstoff und bildet Jodwasserstoff[1]). Dieser Vorgang findet aber, wie man durch folgendes Verfahren veranschaulichen kann, besonders lebhaft und in ausgedehntem Mass statt, wenn man das Jod-Copaïvaölgemisch erwärmt:

Experiment 224. Man giesse in eine etwa 300 Gramm haltende, tubulierte und mit Rückflusskühler[2]) versehene Retorte 30 Gramm Copaïvaöl, erwärme es ganz gelinde, schütte dann zu demselben nach und nach 10 Gramm Jod und verschliesse hierauf den Tubulus. Hat sich der grösste Teil des Jods gelöst, so steigere man die Temperatur allmählich.

Es findet dann eine kräftige Entwickelung von Jodwasserstoff statt, der in einem leeren

[1]) Siehe Erkl. 1132.
[2]) „ „ 1113.

Erkl. 1132. Sauerstofffreien, ätherischen Oelen, wie Terpentinöl ($C_{10}H_{16}$), Copaïvaöl ($C_{20}H_{32}$) etc., welche in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}$ oder einem Multiplum derselben entsprechen, wird in der Regel bei der Berührung mit Jod Wasserstoff entzogen, wobei sich dann Jodwasserstoff und Paracymol bilden. Diese Reaktion vollzieht sich bei einigen sauerstofffreien Oelen, wie z. B. Terpentinöl, und besonders, wenn das Jod als feines Pulver angewendet wird, häufig unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und oft unter Verpuffung:

$$C_{10}H_{16} + J_2 = C_{10}H_{14} + 2\,HJ$$

Sauerstofffreies Oel — Jod — Paracymol — Jodwasserstoff

In ähnlicher Weise, jedoch weniger stürmisch, wirkt Jod auch auf Copaïvaöl, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{20}H_{32}$ ausgedrückt wird.

Erkl. 1133. Soll bei der in nebenstehendem Experiment 224 veranschaulichten Methode der Jodwasserstoffgewinnung aus Copaïvaöl und Jod, durch Einleiten des Gases in Wasser, wässerige Jodwasserstoffsäure dargestellt werden, so ist die Einschaltung einer Sicherheitsröhre in die Leitungsröhre unbedingt erforderlich, da sonst ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit eintritt.

Gefäss aufgefangen oder zur Auflösung in Wasser[1]) geleitet werden kann.

Hat die Gasentwickelung aufgehört, so lasse man die Retorte etwas abkühlen, erneuere sowohl den Jodzusatz als auch das Erwärmen wie zuvor, wobei dann abermals eine reichliche Jodwasserstoffentbindung eintritt. Wiederholt man den Jodzusatz und die ganze Operation so oft, bis den 30 Gramm Copaïvaöl schliesslich 75 Gramm Jod zugesetzt sind, so gewinnt man ca. 75 Gramm Jodwasserstoff. Das in der Retorte befindliche Copaïvaöl verwandelt sich schliesslich in eine kampferartige und grösstenteils feste Masse.

[1]) Siehe Erkl. 1133.

β). Ueber die Eigenschaften des Jodwasserstoffs und seiner wässerigen Lösung, der sog. Jodwasserstoffsäure im allgemeinen.

Frage 405. Worin bestehen die wesentlichsten Eigenschaften des Jodwasserstoffs und seiner wässerigen Lösungen?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Jodwasserstoffs (HJ), welcher aus 99,22 % Jod und 0,78 % Wasserstoff zusammengesetzt ist und im allgemeinen ein dem Brom- und Chlorwasserstoff ähnliches Verhalten zeigt, bestehen unter andern in folgenden:

1). Der Jodwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, scharf erstickend riechendes, saures und an der Luft weisse Nebel bildendes, schweres Gas, welches ein spezifisches Gewicht von 64 auf Wasserstoff = 1 und von 4,443 auf Luft = 1 bezogen, hat. 1 Liter Jodwasserstoff wiegt bei normalem[1]) Barometerstand = 5,7456 Gramm.

2). Bei einer Abkühlung auf — 51° wird der Jodwasserstoff schon unter dem gewöhnlichen Luftdruck zu einer Flüssigkeit kondensiert[2]), welche bei — 55° zu einer eisartigen Masse erstarrt.

3). Der Jodwasserstoff wird von Wasser begierig und unter Wärmeentwickelung absorbiert[3]) und bildet dann die sog. wässerige Jodwasserstoffsäure[4]). 1 Volumen Wasser vermag bei 10° C. 425 Volumen Jodwasserstoff[5]) aufzulösen.

[1]) Siehe Erkl. 1134.
[2]) „ „ 1135.
[3]) „ „ 1136.
[4]) „ „ 1137.
[5]) „ „ 1138.

Erkl. 1134. Das Wort „normal“ kommt von dem latein. „normālis“ = vorschriftsmässig, regelrecht, musterhaft. Man bezeichnet damit 1) hauptsächlich, dass etwas einem allgemein anerkannten Verhältnis, einer bestimmten Regel oder einem bestimmten und allgemeinen Vorbild oder Muster entspricht, d. h. „regelrecht ist“, oder 2), wie in der Bedeutung „normaler Barometerstand“, dass ein Verhältnis, ein Mass, allseitig als Richtschnur oder Regel anerkannt ist.

So ist man denn auch übereingekommen, als normalen Barometerstand, bezw. Normalluftdruck, einen Barometerstand von 760 Millimetern Höhe, bezw. den Druck zu betrachten, welcher von einer 760 Millimeter hohen Quecksilbersäule bei 0° (Normaltemperatur) ausgeübt bezw. dargestellt wird.

Erkl. 1135. Das Jodwasserstoffgas verflüssigt sich

bei einer Temperatur von:		unter einem Druck von:
+ 15,5° Cels.	=	5,86 Atmosphären
0,0° „	=	3,97 „
— 17,8° „	=	2,9 „
— 51,0° „	=	1,0 „

Erkl. 1136. Die leichte Absorption des Jodwasserstoffs durch Wasser kann man in der Weise erläutern, dass man einen mit Jodwasserstoffgas gefüllten Glascylinder mit der Oeffnung in Wasser taucht. Letzteres steigt dann in dem Cylinder sehr rasch in die Höhe.

Erkl. 1137. Bei einer Temperatur von 15° C. hat eine Jodwasserstofflösung

vom spezif. Gewicht:		einen Jodwasserstoffgehalt von:
1,045	=	5 %
1,091	=	10 %
1,138	=	15 %
1,187	=	20 %
1,239	=	25 %
1,296	=	30 %
1,361	=	35 %
1,438	=	40 %
1,533	=	45 %
1,650	=	50 %

Erkl. 1138. Die 425 Volumen des Jodwasserstoffs, welche von 1 Volumen Wasser von 10° gelöst werden, sind auf 0° und 760 Millimeter Barometerdruck reduziert angegeben.

Erkl. 1139. Bestimmte Wasserverbindungen des Jodwasserstoffs (Jodwasserstoffhydrate) konnten, ihrer grossen Unbeständigkeit halber, bis jetzt noch nicht dargestellt werden.

Erkl. 1140. Die wässerigen Lösungen des Jodwasserstoffs widerstehen der Einwirkung des Lichts, wenn sie vor Zutritt von atmosphärischer Luft, bezw. Sauerstoff, geschützt werden.

Erkl. 1141. Wässerige Jodwasserstoffsäure, welche durch Zutritt von Luft, bezw. Sauerstoff, infolge Jodausscheidung gelb oder braun geworden ist, kann man in der Weise bald wieder farblos machen, dass man in dieselbe einige Kupferdrehspäne wirft. Das freie Jod verbindet sich dann mit dem Kupfer zu unlöslichem Kupferjodür (Cu_2J_2), welches an den Kupferspänen haften bleibt. Die Jodwasserstoffsäure nimmt aber nur dann kein Kupfer auf, wenn dieselbe mit andern Stoffen, wie Säuren etc. nicht verunreinigt war.

4). Die gesättigte wässerige Lösung des Jodwasserstoffs hat ein spezifisches Gewicht von 1,99 und lässt beim Erwärmen so lange gasförmigen Jodwasserstoff entweichen, bis der Siedepunkt bei 127° konstant bleibt, wo dann eine Säure vom spezifischen Gewicht 1,67—1,7 und einem Jodwasserstoffgehalt von ca. 57 % überdestilliert[1]).

5). Gegen Metalle, Metalloxyde und Metallhydroxyde verhält sich der Jodwasserstoff und seine wässerigen Lösungen dem Chlorwasserstoff analog. Es werden die Metalle unter Ausscheidung von Wasserstoff und die Metalloxyde bezw. -hydroxyde unter Bildung von Wasser in Jodmetalle übergeführt[2]).

6). Das Jodwasserstoffgas ist nur wenig beständig, dissociiert sich bereits bei 180° und färbt sich dann, infolge des ausgeschiedenen Jods, violett. Auch unter dem Einfluss des Lichts und besonders der blauen und violetten Strahlen wird er allmählich in seine Bestandteile zersetzt[3]).

7). Sowohl der reine, gasförmige Jodwasserstoff als auch seine wässerigen Lösungen werden von Sauerstoff und Chlor leicht zersetzt, und zwar besonders energisch beim Erhitzen[4]). Ein Gemisch von Jodwasserstoff und Sauerstoff lässt sich entzünden und verbrennt mit roter Flamme, und wässerige Jodwasserstoffsäure färbt sich sowohl bei längerem Stehen an der Luft infolge Sauerstoffaufnahme[5]) als auch beim Einleiten von Chlor oder beim Vermischen mit Chlorwasser braun[6]).

8). Der Jodwasserstoff wirkt, infolge seiner leichten Wasserstoffabgabe, auf viele Kohlenstoffverbindungen unter Ausscheidung von Jod stark reduzierend. Auch wird von seiner wässerigen Lösung freies Jod in grosser Menge zu einer braunen Flüssigkeit gelöst.

---

[1]) Siehe Erkl. 1139.
[2]) „ die Experimente 225—227.
[3]) „ Erkl. 1140 und die Experimente 228 u. 229.
[4]) „ Experiment 230.
[5]) „ Erkl. 1141.
[6]) „ Experiment 231.

Frage 406. Durch welche Versuche kann man die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Metalle, Metalloxyde und Metallhydroxyde veranschaulichen?

Antwort. Bringt man Jodwasserstoff mit Metallen, Metalloxyden oder Metallhydroxyden in Berührung, so wirkt der Jodwasserstoff, wie nachstehende Versuche veranschaulichen, meist schon ohne Anwendung von Wärme auf dieselben ein. Hierbei verbindet sich das Jod des Jodwasserstoffs mit den Metallen zu Jodmetallen, während der Wasserstoff des Jodwasserstoffs entweder frei wird oder sich mit dem Sauerstoff der Oxyde, bezw. mit dem Hydroxyl (OH) der Hydroxyde zu Wasser vereinigt [1]):

Zn	$+ 2HJ$	$=$	ZnJ_2	$+ H_2$
Zink	Jodwasserstoff		Jodzink	Wasserstoff
CaO	$+ 2HJ$	$=$	CaJ_2	$+ H_2O$
Calciumoxyd	Jodwasserstoff		Jodcalcium	Wasser
$Mg(OH)_2$	$+ 2HJ$	$=$	MgJ_2	$+ 2H_2O$
Magnesiumhydroxyd	Jodwasserstoff		Jodmagnesium	Wasser

Experiment 225. In einen Glaskolben schütte man zerkleinertes Zink, verschliesse ihn dann durch einen Kork, welcher, wie die Fig. 267 zeigt, mit einer langen Trichterröhre und mit einer spitz ausgezogenen Ausströmungsröhre versehen ist, deren Kugel Baumwolle enthält, um einesteils mitgerissene Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten und andernteils eine Fortpflanzung der Gasentzündung in das Innere des Kolbens zu verhindern.

Giesst man hierauf mittels der Trichterröhre konzentrierte Jodwasserstoffsäure zu dem Zink, so wird dasselbe unter starker Gasentwickelung aufgelöst. Aus der Ausströmungsröhre entweicht Wasserstoff, welchen man, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Glaskolben verdrängt ist, ohne Gefahr entzünden kann [2]).

Experiment 226. Man übergiesse in dem durch die Fig. 267 dargestellten Apparat etwas reines und besonders kohlensäurefreies Zinkoxyd mit Jodwasserstofflösung. Das Zinkoxyd löst sich dann ohne Gasentwickelung zu Jodzink, indem der Wasserstoff des zersetzten Jodwasserstoffs sich mit dem Sauerstoff des Zinkoxyds zu Wasser vereinigt [3]):

ZnO	$+ 2HJ$	$=$	ZnJ_2	$+ H_2O$
Zinkoxyd	Jodwasserstoff		Jodzink	Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1142.
[2]) „ „ 1143.
[3]) „ „ 1144.

Erkl. 1142. Lässt man Jodwasserstoff auf Quecksilber, Magnesium oder Silber einwirken, so finden folgende Reaktionen statt:

Hg	$+ 2HJ$	$=$	HgJ_2	$+ H_2$
Quecksilber	Jodwasserstoff		Jodquecksilber	Wasserstoff
Mg	$+ 2HJ$	$=$	MgJ_2	$+ H_2$
Magnesium	Jodwasserstoff		Jodmagnesium	Wasserstoff
Ag_2	$+ 2HJ$	$=$	$2AgJ$	$+ H_2$
Silber	Jodwasserstoff		Jodsilber	Wasserstoff

Bei der Zersetzung des Jodwasserstoffs als wässerige Lösung durch Silber, die schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwickelung stattfindet, scheidet sich das gebildete Jodsilber kristallinisch aus.

Figur 267.



Erkl. 1143. Wendet man zur Ausführung des nebenstehenden Experiments 225 Calciumoxyd (gebrannten Kalk) an, so findet ausser dem Entweichen von Luft, welche in den Kalkporen eingeschlossen ist, eine derartig heftige Reaktion statt, dass sich die Flüssigkeit erhitzt und aufschäumt. Die entweichenden Gase enthalten aber nur ausser etwas atmosphärischer Luft verflüchtigten Jodwasserstoff und Wasserdampf.

Lässt man aber den Jodwasserstoff in gasförmigem Zustand auf trockenes Calciumoxyd einwirken, so findet sehr oft eine solch grosse Wärmeentwickelung statt, dass ein Teil Jodwasserstoff dissociiert wird und freies Jod auftritt.

Erkl. 1144. Zersetzt man bei Ausführung des Experiments 226 Magnesiumoxyd (sog. ge-

brannte Magnesia) mit Jodwasserstoff, so verläuft der chemische Prozess analog der Gleichung:

$$MgO + 2\,HJ = MgJ_2 + H_2O$$

Magnesiumoxyd	Jodwasserstoff	Jodmagnesium	Wasser

Erkl. 1145. Lässt man bei nebenstehendem Experiment 227 Jodwasserstoff auf Zinkhydroxyd einwirken, so findet folgende Umsetzung statt:

$$Zn(OH)_2 + 2\,HJ = ZnJ_2 + 2\,H_2O$$

Zinkhydroxyd	Jodwasserstoff	Jodzink	Wasser

Experiment 227. Man versetze in einem Reagensröhrchen, Becherglas oder kleinen Glaskolben Jodwasserstofflösung mit Magnesiumhydroxyd. Es findet dann die Auflösung des letzteren ohne Gasentwickelung statt, indem sich der Jodwasserstoff mit dem Magnesiumhydroxyd in der Weise umsetzt, dass sich Jod und Magnesium zu Jodmagnesium, und Hydroxyl und Wasserstoff zu Wasser vereinigen [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1145.

Frage 407. Wie kann man experimentell veranschaulichen, dass sich der Jodwasserstoff beim Erhitzen zersetzt?

Antwort. Experiment 228. Man verbinde eine zweikugelige Glasröhre a b, siehe Fig. 268, mit einem Jodwasserstoffentwickeler, erhitze die Kugel a bis zur schwachen Rotglut und lasse dann einen mässigen Jodwasserstoffstrom die Kugelröhre passieren. In der erhitzten Kugel a wird dann plötzlich eine rote Flamme sichtbar und die Kugel b füllt sich mit dichten, violetten Joddämpfen, welche sich zum Teil in derselben niederschlagen und zum Teil mit dem freigewordenen Wasserstoff und dem unzersetzt gebliebenen Jodwasserstoff entweichen:

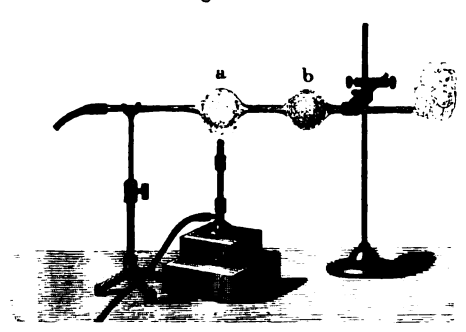
$$2\,HJ = H_2 + J_2$$

Oder:

Experiment 229. Man fülle einen Glascylinder mit Jodwasserstoffgas und reiche in denselben, wie in der Fig. 269 gezeigt ist, einen glühenden Glasstab. Es findet dann eine Zersetzung von Jodwasserstoff statt und violette Joddämpfe treten infolgedessen in dem Glascylinder auf [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1146.

Figur 268.



Figur 269.



Erkl. 1146. Da sich Jod und Wasserstoff unterhalb Rotglut teilweise wieder zu Jodwasserstoff verbinden, so ist eine vollständige Isolierung der Jodwasserstoffbestandteile von einander mittels Wärme nicht zu bewerkstelligen.

Frage 408. Wie kann man das Verhalten des Jodwasserstoffs zu Sauerstoff durch den Versuch erläutern?

Erkl. 1147. Die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Oxydation seines Wasserstoffs kann man auch unter Anwendung roter rauchender Salpetersäure ($HNO_3 + x\,NO_2$) demonstrieren: Füllt man nämlich einen Glascylinder oder ein Stöpselglas mit Jodwasserstoffgas und giesst dann zu demselben aus einem Reagenscylinder rasch etwas heisse rote rauchende Salpetersäure, so schlägt sofort eine rote Flamme aus dem Gefäss heraus und violette Joddämpfe steigen empor. Es verbindet sich nämlich je 1 Atom Sauerstoff des in der roten rauchenden Salpetersäure aufgelösten Stickstofftetroxyds (NO_2) mit je 2 Wasserstoffatomen des Jodwasserstoffs, so dass Wasser, Stickstoffdioxyd und freies Jod entsteht:

$$2\,HJ + NO_2 = H_2O + NO + J_2$$

Jodwasserstoff, Stickstofftetroxyd, Wasser, Stickstoffdioxyd, Jod

Erkl. 1148. Wasser bezw. Wasserdampf wird selbst beim Erhitzen nicht von Jod zersetzt. Es lässt sich daher dem Jodwasserstoff mittels Sauerstoff der Wasserstoff vollständig entziehen.

Antwort. Wird Jodwasserstoff mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so verbindet sich der letztere mit dem Wasserstoff zu Wasser und Jod wird frei:

$$4\,HJ + O_2 = 2\,H_2O + 2\,J_2$$

Jodwasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Jod

Dieser Prozess findet unter Einwirkung des Sonnenlichts allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, vollzieht sich aber sehr rasch und vollständig, wenn das Jodwasserstoff-Sauerstoffgemisch entzündet oder, wie der folgende Versuch erläutert [1]), erhitzt wird:

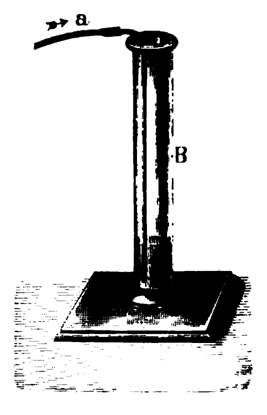
Experiment 230. Man leite Sauerstoff- und Jodwasserstoffgas in gleichstarkem Strom, um ein vollständiges Vermischen zu erzielen, in ein leeres Glasgefäss [2]), welches bei f mit der Kugelröhre a b, siehe Fig. 268, verbunden ist.

Erhitzt man dann die beiden Kugeln a und b mittels Gaslampen auf Rotglut, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Jodwasserstoffs und aus der Kugelröhre entweichen Jod- und Wasserdämpfe [3]).

[1]) Siehe Erkl. 1147.
[2]) „ Figur 130 B.
[3]) „ Erkl. 1148.

Frage 409. In welcher Weise kann man die Zersetzbarkeit des Jodwasserstoffs durch Chlor experimentell zeigen?

Figur 270.



Erkl. 1149. Die Affinität des Broms zu Wasserstoff ist ebenfalls viel stärker als die

Antwort. Da die Affinität des Chlors [1]) zum Wasserstoff bedeutend stärker ist als die des Jods, so zersetzt Chlor den Jodwasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff und freiem Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Zersetzbarkeit des Jodwasserstoffs mittels Chlor kann man daher in folgender Weise [2]) experimentell zeigen:

Experiment 231. Man leite in einen Glascylinder B, siehe Fig. 270, welcher Jodwasserstoffgas enthält, mittels der Röhre a einen schwachen Chlorgasstrom. Es scheidet sich dann sofort Jod in Form dunkelvioletter Dämpfe aus:

$$2\,HJ + Cl_2 = 2\,HCl + J_2$$

Jodwasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Jod

[1]) Siehe Erkl. 1149.
[2]) „ „ 1150.

des Jods. Es zersetzt daher auch das Brom den Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur:

$$Br_2 + 2\,HJ = 2\,HBr + J_2$$
Brom Jodwasserstoff Bromwasserstoff Jod

Erkl. 1150. Die Zersetzung des Jodwasserstoffs mittels Chlor kann man auch in der Weise erläutern, dass man in ein Reagensgläschen verdünnte Jodwasserstoffsäure mit etwas Chlorwasser versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dann braun, indem sich das abgeschiedene Jod in unzersetzt gebliebener Jodwasserstoffsäure auflöst. Wird aber Chlorwasser im Ueberschuss zugesetzt, so wird die Flüssigkeit infolge Bildung von Chlorjod wieder farblos. Setzt man dann das Einleiten von Chlor fort, so verbindet sich das ausgeschiedene Jod mit überschüssigem Chlor zu Chlorjod (JCl) und an Stelle des violetten Joddampfes tritt ein brauner Dampf auf, der sich schliesslich an der Gefässwandung in Form kleiner brauner Tröpfchen kondensiert:

$$Cl_2 + J_2 = 2\,ClJ$$
Chlor Jod Chlorjod

γ). Ueber die Verwertung und die Entdeckung des Jodwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 410. Was ist über die Verwertung und die Entdeckung des Jodwasserstoffs zu bemerken?

Antwort. Der Jodwasserstoff (HJ) findet hauptsächlich zu Laboratoriumszwecken vielfach Verwertung, indem er unter anderem ein gutes Reduktionsmittel ist, auf alle oxydierend wirkende Körper reagiert und denselben unter Wasserbildung und Abscheidung von Jod energisch Sauerstoff entzieht. Auch in der Medizin wendet man bei Kropf etc. hie und da innerlich und äusserlich und zu Einatmungen Jodwasserstofflösungen an, da dieselben weniger ätzend als reines Jod wirken.

Das Vorhandensein einer Verbindung von Jod und Wasserstoff, d. i. Jodwasserstoff, wurde bereits 1813 von *Clément* angezeigt, während *Gay-Lussac* die Darstellung, sowie nähere Untersuchungen des Jodwasserstoffs zuerst praktisch ausführte.

20). Ueber die chemischen Verbindungen der Halogene untereinander.

Frage 411. Was ist über die Verbindungen der Halogene untereinander im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Von den Halogenen vereinigen sich Chlor, Brom und Jod direkt miteinander zu Körpern, welche, wie die meisten Verbindungen chemisch sich sehr ähnlicher Elemente, wenig beständig sind[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1151.

Erkl. 1151. Die chemische Affinität der Elemente zu einander nimmt in der Regel in dem Grade zu, als sich die Aehnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften vermindert. Im allgemeinen verbinden sich daher diejenigen Elemente am leichtesten miteinander, die in ihren chemischen Eigenschaften am wenigsten übereinstimmen, und diejenigen am trägsten, welche sich chemisch am meisten ähnlich sind. Dementsprechend zeigen auch die Verbindungen chemisch ähnlicher Elemente in der Regel eine geringere Beständigkeit.

Ausführliches über die chemische Affinität wird, unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen auf diesem Gebiet der Wissenschaft, in derjenigen Abteilung dieser Encyklopädie gebracht, welche über „die allgemeine oder theoretische Chemie" handelt.

Die Verbindungen der Halogene unter sich sind flüchtig, in Wasser meist leichter löslich als die sie bildenden Elemente, mit welchen sie aber in ihren sonstigen Eigenschaften vielfach übereinstimmen.

Es vermag je 1 Atom Chlor oder Brom nur 1 Atom eines Halogens zu binden, während 1 Atom Jod sich mit mehreren Chlor- oder Bromatomen chemisch vereinigen lässt.

Von diesen Verbindungen der Halogene untereinander sind die bekanntesten folgende:

a). das Bromchlorür = $BrCl$
b). das Jodchlorür = JCl
c). das Jodtrichlorür = JCl_3
d). das Jodbromür = JBr
e). das Jodpentabromür = JBr_5

---

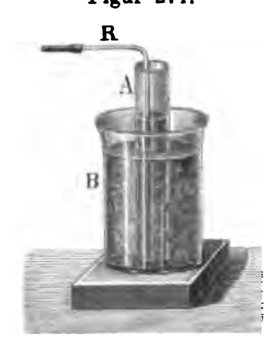
a). Ueber das Bromchlorür oder Chlorbrom im allgemeinen.

Formel = $BrCl$.

Frage 412. Was kann man von dem Bromchlorür im allgemeinen erwähnen?

Erkl. 1152. Das Bromchlorür, oder auch Bromchlorid genannt, führt in fremden Sprachen unter andern die folgenden Bezeichnungen: latein. = Bromum chloratum; französ. = Chlorure de Brôme; englisch = Chlorid of Brom; u. s. w.

Figur 271.



Erkl. 1153. Bromchlorür kann man sehr bequem auf folgende Weise darstellen:

Man giesst in den Glascylinder A, siehe Fig. 271, welcher von einer Kältemischung in B umgeben ist, Brom, überschichtet dasselbe zur Verhinderung des Verdampfens mit etwas Wasser und leitet dann mittels der Röhre R

Antwort. Die Vereinigung von Chlor und Brom zu Bromchlorür[1]) vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur:

$$Br_2 + Cl_2 = 2\,BrCl$$
Brom Chlor Bromchlorür

Man erhält es daher sehr leicht, wenn man Chlorgas in Brom leitet[2]), welches durch eine Kältemischung stark abgekühlt ist[3]).

Das Bromchlorür bildet eine rotgelbe, bewegliche Flüssigkeit, die sich leicht in Form eines gelben Gases verflüchtigen lässt. Es riecht durchdringend scharf und zu Thränen reizend, wirkt ähnlich wie Chlor stark bleichend und ätzend und wird von Eisen, Zink, Schwefel etc. zersetzt. In Wasser ist das Bromchlorür leichter löslich als Brom, und seine wässerige Lösung scheidet beim Abkühlen auf 0° hellgelbe Kristalle von Bromchlorürhydrat ($BrCl + 10\,H_2O$) aus, welche bei + 7° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

---

[1]) Siehe Erkl. 1152.
[2]) „ „ 1019 unter c).
[3]) „ „ 1153.

so lange Chlor in das Brom, bis letzteres sich vollständig in Bromchlorür verwandelt hat. Dies ist der Fall, wenn die schwarzbraune Farbe, d. i. die des Broms, in rotgelb übergegangen ist.

Erkl. 1154. Das Landolfsche Aetzmittel Causticum Landolfi, welches hie und da noch bei Behandlung von Krebsgebilden angewendet wird, ist ein Pasta, welche gleiche Teile Gold-, Zink-, Antimon- und Bromchlorid und soviel Weizenmehl enthält, dass eine teigartige Masse entsteht.

Auch wurde unter der gleichen Bezeichnung und zu demselben Zweck eine Salbe aus 6 Gramm Terpentin, 30 Gramm Olivenöl, 26 Gramm gelbem Wachs, 6 Gramm Wallrat, 4 Gramm Bromchlorür und 2 Gramm Kampfer angewendet.

Das Bromchlorür findet ausser zu wissenschaftlichen Zwecken als Bestandteil des Landolfschen Aetzmittels [1]) Anwendung. Früher wurde es auch in der Photographie bezw. Daguerreotypie verwertet.

[1]) Siehe Erkl. 1154.

b). Ueber das Jodchlorür oder Chlorjod im allgemeinen.

Formel = JCl.

Frage 413. Was ist über das Jodchlorür im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1155. Das Jodchlorür, welches man auch noch unter anderm als Einfach-Chlorjod, Jodchlorid oder Jodmonochlorid bezeichnet, führt in den fremden Sprachen hauptsächlich die folgenden Namen: latein. = Jodum chloratum; französ. = Chlorure d'iode; englisch = Chlorid of jodine; etc.

Erkl. 1156. Beim Erwärmen eines Gemischs von Königswasser und Jod findet eine Bildung von Jodchlorür statt, weil Chlor in statu nascendi mit Jod in Berührung kommt (siehe die Antworten der Fragen 228 und 229).

Erkl. 1157. Die Trennung einer ätherischen von einer wässerigen Lösung kann man am bequemsten wie folgt bewerkstelligen:

Figur 272.



Man giesst das Flüssigkeitsgemisch in einen sog. Scheidetrichter, siehe Fig. 272, und überlässt es so lange der Ruhe, bis eine vollständige Abscheidung stattgefunden hat. Hierauf öffnet man den Trichterhahn so lange, bis alle wässerige Lösung abgeflossen ist. Die im Trichter zurückbleibende ätherische Flüssigkeit lässt man dann in einen mit Filter versehenen Trichter laufen und bedeckt denselben zur Verhinderung einer raschen Verdunstung mit einer Glasplatte. Man erhält dann ein wasserfreies Filtrat, in-

Antwort. Leitet man so lange Chlorgas über trockenes Jod, bis letzteres sich vollkommen verflüssigt hat, so erhält man eine rotbraune, öläbnliche Masse, welche beim Stehen kristallinisch erstarrt und überwiegend aus Jodchlorür [1]) besteht:

$$\underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorjod}}{2\,JCl}$$

Trägt man in kochendes Königswasser allmählich feinzerriebenes Jod ein [2]), bis dasselbe mit letzterem gesättigt ist, verdünnt dann die erkaltete und von dem ungelösten Jod abgeschüttete Flüssigkeit mit Wasser, so wird dieser Mischung beim Schütteln mit Aether Jodchlorür entzogen. Lässt man dann die von der übrigen Flüssigkeit getrennte [3]) ätherische Lösung in einer Glas- oder Porzellanschale verdunsten, so hinterbleibt ein rotbrauner, ölartiger Rückstand [4]), aus welchem sich beim Abkühlen hyazinthrote Kristalle von Jodchlorür ausscheiden [5]).

Das Jodchlorür ist leicht flüchtig, riecht und schmeckt chlor- und jodähnlich stechend scharf, wirkt als Dampf eingeat-

[1]) Siehe Erkl. 1155.
[2]) „ „ 1156.
[3]) „ „ 1157.
[4]) „ „ 1158.
[5]) „ „ 1160.

dem die kleinen, nicht abgeschiedenen Wasserbläschen vom Filter zurückgehalten werden.

Erkl. 1158. Das Jodchlorür lässt sich reiner, bezw. kristallinisch gewinnen, wenn man die erhaltene, braunrote, ölähnliche Flüssigkeit aus einer Retorte, in deren Tubulus ein Trichter eingesteckt ist, der fraktionierten Destillation unterwirft (siehe Erkl. 1159). Die bei 100 bis 102° übergehenden Mengen sind ziemlich reines Jodchlorür und scheiden sehr bald Kristalle aus.

Erkl. 1159. Fängt man die unter verschiedenen Siedepunkten (Temperaturgraden) übergehenden Flüssigkeiten gesondert auf, so heisst die Destillation eine „fraktionierte" (von dem latein. „frangĕre" = brechen). Ein derartiges Destillieren nennt man auch sehr häufig einfach „Fraktionieren".

Erkl. 1160. Ziemlich reines Jodchlorür wird auch erhalten, wenn man in einer Retorte ein Gemisch von 1 Teil zerriebenem Jod mit 4 Teilen gepulvertem chlorsaurem Kalium allmählich erhitzt. Es bilden sich dann Jodchlorür und jodsaures Kalium, von denen das letztere nicht flüchtig ist und daher in der Retorte zurückbleibt:

$$KClO_3 + J_2 = KJO_3 + JCl$$

Chlorsaures Kalium, Jod, Jodsaures Kalium, Jodchlorür

met äusserst giftig und greift die Schleimhäute und Lungen heftig an.

Kristallisiert schmilzt es bei 25° und siedet bei 101°, wobei es zum Teil in freies Jod und Jodtrichlorür (JCl_3) zerfällt:

$$3\,JCl = JCl_3 + J_2$$

Jodchlorür, Jodtrichlorür, Jod

Von Wasser wird das Jodchlorür unter Zersetzung in reichlicher Menge gelöst:

$$5\,JCl + 3\,H_2O = 5\,HCl + 2\,J_2 + HJO_3$$

Jodchlorür, Wasser, Chlorwasserstoff, Jod, Jodsäure

Das Jodchlorür bildet a) mit Kaliumhydroxyd unter Abscheidung von Jod: Chlorkalium, jodsaures Kalium und Wasser, während es sich b) mit Ammoniak in Jodstickstoff und Chlorammonium umsetzt:

a). $$5\,JCl + 6\,KOH = 5\,KCl + KJO_3 + 3\,H_2O + 2\,J_2$$

Jodchlorür, Kaliumhydroxyd, Chlorkalium, Jodsaures Kalium, Wasser, Jod

b). $$3\,JCl + 4\,NH_3 = NJ_3 + 3\,NH_4Cl$$

Jodchlorür, Ammoniak, Jodstickstoff, Chlorammonium

Das Jodchlorür, welches ebenfalls in der bereits längst verschollenen Daguerreotypie benutzt worden ist, findet ausser zu rein wissenschaftlichen Zwecken in der Chemie eine andere nennenswerte Nutzanwendung nicht.

---

c). Ueber das Jodtrichlorür oder Dreifach-Chlorjod im allgemeinen.

Formel = JCl_3.

Frage 414. Was ist von dem Jodtrichlorür im allgemeinen hervorzuheben?

Erkl. 1161. Das Jodtrichlorür, latein. = Jodum trichloratum, führt unter andern noch folgende Namen: Jodtrichlorid, Jodterchlorid, Jodsuperchlorür u. s. w.

Antwort. Setzt man, nachdem beim Leiten von Chlorgas über Jod letzteres sich verflüssigt und in Einfach-Chlorjod verwandelt hat, die Zuführung von Chlor fort, so nimmt das zuerst entstandene Jodchlorür (JCl) noch zwei weitere Chloratome auf und geht in gelbes, kristallinisches Jodtrichlorür [JCl_3] [1]) über:

[1]) Siehe Erkl. 1161.

$$J_2 + Cl_2 = 2\,JCl$$
Jod Chlor Jodchlorür

$$JCl + Cl_2 = JCl_3$$
Jodchlorür Chlor Jodtrichlorür

Derselbe Vorgang findet sehr rasch statt, wenn man in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche etwas Jodpulver streut, dann durch Umschwenken das zunächst entstehende Jodchlorür zur Beförderung der Chlorabsorption an den Flaschenwänden ausbreitet. Letztere überziehen sich dann bald mit kleinen Kristallen von Jodtrichlorür [1]).

Das Jodtrichlorür riecht stechend scharf und hat in seinen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem Jodmonochlorür. Es bildet citronen- bis rotgelbe Kristalle, welche bereits schon bei — 10° unter Zersetzung verdampfen und bei + 25° schmelzen, sich nur schwer und nicht lange unzersetzt aufbewahren lassen [2]):

$$JCl_3 = JCl + Cl_2$$
Jodtrichlorür Jodchlorür Chlor

Von wenig Wasser, Aether und Alkohol wird es, ohne eine Zersetzung zu erleiden, gelöst, während es durch mehr Wasser, Alkalien und Metalle zersetzt wird.

Eine nennenswerte Verwertung hat das Jodtrichlorür bis jetzt noch nicht gefunden [3]). Es hat daher nur ein wissenschaftliches Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1162.
[2]) „ „ 1163.
[3]) „ „ 1164b.

Erkl. 1162. Das Jodtrichlorür lässt sich auch erhalten, wenn man trockenes Jodwasserstoffgas in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche leitet:

$$JH + 2\,Cl_2 = JCl_3 + HCl$$
Jodwasserstoff Chlor Jodtrichlorür Chlorwasserstoff

Erkl. 1163. Das Jodtrichlorür kann man in einem mit Chlorgas gefüllten und gutverschlossenen Glasgefäss längere Zeit im Dunkeln unzersetzt aufbewahren (siehe Erkl. 1164a).

Erkl. 1164a. In einem jahrelang aufbewahrten Jodtrichlorür fand man Kristalle einer Verbindung von JCl_4, d. i. „Jodtetrachlorür" oder Vierfach-Chlorjod.

Erkl. 1164b. Das Jodtrichlorür wird in neuester Zeit als ein vorzügliches Desinfektionsmittel empfohlen, welches den Vorzug vor Quecksilberchlorid (Sublimat) hat, dass es weniger giftig ist. Seine energische, sporentötende und desinfizierende Wirkung verdankt es dem Umstand, dass das Chlor, welches bei seiner, durch organische Körper rasch bewirkten Zersetzung entbunden wird, in statu nascendi zur Reaktion gelangt.

Das Jodtrichlorür wird zu diesem Zweck durch Leiten von überschüssigem Chlor über schwach erwärmtes Jod, bis letzteres gelb geworden ist, dargestellt und von Schering in Berlin in zugeschmolzenen Glasröhren in den Handel gebracht. Man wendet es als Lösung von 1 Teil Jodtrichlorür in 1200 Teilen Wasser an. Gesättigte Lösungen halten sich wochenlang, während verdünnte sich leicht zersetzen und daher stets frisch bereitet werden müssen.

d). Ueber das Jodbromür oder Bromjod im allgemeinen.

Formel = JBr.

Frage 415. Was kann man von dem Jodbromür im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Löst man in 1 Teil erwärmtem Brom circa 2 Teile zerriebenes Jod, so erhält man eine braune Masse, welche nach dem Abkühlen rotbraune und bei 36° schmelzende, sublimierbare Kristalle von Jodbromür [JBr] [1]) ausscheidet.

Das Jodbromür verhält sich ähnlich dem Jodchlorür und findet in der Chemie seltener, in der Medizin eine kaum nennenswerte Verwendung.

[1]) Siehe Erkl. 1165.

Erkl. 1165. Das Jodbromür führt unter andern noch folgende Namen: Jodbromid, Jodmonobromür, Einfach-Bromjod etc. In fremden Sprachen wird es latein. = Jodum bromatum; französ. = Bromure d'iode; englisch = Bromid of jodine etc. genannt.

e). Ueber das Jodpentabromür oder Fünffach-Bromjod im allgemeinen.

Formel = JBr_5.

Frage 416. Was ist von dem Jodpentabromür im allgemeinen erwähnenswert?

Antwort. Wird in 4 Teilen Brom circa 1 Teil Jod aufgelöst, so entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche im wesentlichsten aus Jodpentabromür [JBr_5] [1]) besteht. Dasselbe findet aber auch statt, wenn man verflüssigtem Jodbromür noch mehr Brom zufügt.

Versetzt man dann das auf diese Weise erhaltene rohe Jodpentabromür mit Wasser, so scheiden sich überschüssiges und freies Jod oder Brom aus und nur reines Jodpentabromür geht in Lösung. Letztere wirkt bleichend, entfärbt und zersetzt sich am Sonnenlicht sehr schnell [2]) und scheidet in konzentriertem Zustand beim Abkühlen ein bei 4° schmelzendes, kristallinisches Hydrat aus.

[1]) Siehe Erkl. 1166.
[2]) „ „ 1167.

Erkl. 1166. Das Jodpentabromür, welches eine wenig untersuchte und selten benutzte Verbindung ist, führt sehr häufig in fremden Sprachen dieselben Bezeichnungen wie das Jodmonobromür.

Erkl. 1167. Verdünnte Jodpentabromürlösung zersetzt sich bei Einwirkung des Sonnenlichts in Bromwasserstoff und Jodsäure:

$$JBr_5 + 3\,H_2O = 5\,HBr + HJO_3$$

Jodpentabromür — Wasser — Bromwasserstoff — Jodsäure

Mit Alkalien setzt sich Jodpentachlorür in Wasser, Brommetalle und Jodsäuresalze um:

$$6\,KOH + JBr_5 = 3\,H_2O + 5\,KBr + KJO_3$$

Kaliumhydrat — Jodpentabromür — Wasser — Bromkalium — Jodsaures Kalium

21). Ueber die chemischen Verbindungen der Halogene mit Sauerstoff.

Frage 417. Was ist über die Verbindbarkeit der Halogene mit Sauerstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Von den Halogenen lässt sich Fluor gar nicht, Chlor und Brom nur indirekt mit Sauerstoff verbinden. Nur das Jod macht insofern eine Ausnahme, als es von aktivem oder kondensiertem Sauerstoff, sog. Ozon, auch direkt oxydiert wird.

Frage 418. Wodurch charakterisieren sich die Sauerstoffverbindungen der Halogene im allgemeinen?

Antwort. Die Sauerstoffverbindungen der Halogene, von welchen mehrere Oxydationsstufen, teils im anhydrischen, teils im hydratischen Zustand [1]) bekannt sind, zersetzen sich alle sehr leicht, die des Chlors sogar häufig unter heftiger Explosion.

Die Halogenoxyde oder Halogenoxysäure-Anhydride [2]) liefern sämtlich, wenn

[1]) Siehe Erkl. 1168. [2]) Siehe Erkl. 1169.

Erkl. 1168. Ein saures Oxyd, d. i. ein Säureanhydrid, befindet sich in dem hydratischen Zustand und bildet dann eine Säure, wenn es mit Wasser verbunden ist. Ist ein solches Oxyd dagegen noch unverbunden, so befindet es sich im anhydrischen Zustand. Letzteres ist auch der Fall, wenn es aus einer Oxysäure, durch Ausscheiden allen Wasserstoffs in Form von Wasser, erhalten wird:

$2\,HNO_3$ — H_2O	=	N_2O_5
Salpetersäure oder Stickstoffpentoxyd-hydrat — Wasser		Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäure-anhydrid

Erkl. 1169. Man unterscheidet im allgemeinen 3 Klassen von Säuren, nämlich:
1). Halogenwasserstoff- oder Haloidsäuren,
2). Sauerstoff- oder Oxysäuren, und
3). Sulfosäuren.
Hiervon sind
a). die Haloid- oder Hydrosäuren Verbindungen des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod etc., und
b). die Oxysäuren Verbindungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs, d. i. OH = Hydroxyl, mit Metalloiden, bezw. des Wassers mit sauren Oxyden oder sog. Säureanhydriden (es sind dies die Hydrate der letzteren).
c). Die Sulfosäuren kann man als Oxysäuren betrachten, in welchen aller Sauerstoff durch äquivalente Mengen Schwefel ersetzt ist.

auch sehr oft nur schwache Säuren, von welchen die sauerstoffreicheren, obgleich sie nur einbasische Salze liefern, ausser den Monohydraten auch noch Polyhydrate bilden [1]), welche um so beständiger sind, je grösser die Zahl der in den Polyhydraten verbundenen Hydroxylgruppen ist.

[1]) Siehe Erkl. 726.

a). Ueber die Sauerstoffverbindungen oder Oxyde des Chlors und ihre Hydrate, die sog. Chloroxysäuren.

Frage 419. Was ist über die Sauerstoffverbindungen des Chlors und ihre Hydrate zu bemerken?

Antwort. Chlor und Sauerstoff verbinden sich nur bei Gegenwart basischer Oxyde miteinander und zwar in fünf verschiedenen Verhältnissen. Hierbei tritt das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwertig auf [1]).

Von den Chloroxydhydraten sind einige hypothetisch, indem sie nicht in freiem Zustand, sondern nur in Verbindung mit Basen, d. i. als Salze, bekannt sind.

Ebenso sind auch noch nicht von allen Chloroxysäuren die Anhydride dargestellt worden.

[1]) Siehe Erkl. 1170.

Erkl. 1170. Das Chlor erscheint:

1wertig	in der Unterchlorigen Säure	= $Cl(OH)$
3 „	„ „ Chlorigen Säure	= $OCl(OH)$
4 „	im Chlortetroxyd	= Cl_2O_4
5 „	in der Chlorsäure	= $O_2Cl(OH)$
7 „	„ „ Ueberchlorsäure	= $O_3Cl(OH)$

Frage 420. Welches sind die bis jetzt bekanntesten Oxyde und Säuren des Chlors?

Antwort. Die bis jetzt bekanntesten Oxyde und Säuren des Chlors sind die folgenden:

1).	Chlormonoxyd oder Unterchlorigsäureanhydrid	= Cl_2O
2).	Unterchlorige Säure	= $HClO$
3).	Chlortrioxyd oder Chlorigsäureanhydrid	= Cl_2O_3
4).	Chlorige Säure	= $HClO_2$
5).	Chlortetroxyd oder Unterchlorsäureanhydrid	= Cl_2O_4
6).	Chlorsäure	= $HClO_3$
7).	Ueberchlorsäure	= $HClO_4$

1). Ueber das Chlormonoxyd oder Unterchlorigsäureanhydrid.

Formel = Cl_2O oder Cl—O—Cl. Molekulargewicht = 87.

Anmerkung 16. Da das Chlormonoxyd ein äusserst giftiges und leicht explodierendes, gefährliches Gas ist, so kann nicht genug sowohl vor dessen Darstellung als auch vor dem Experimentieren mit demselben gewarnt werden. In dem Fall, wo der Experimentierende sich neben Geschicklichkeit und Erfahrung ein umsichtiges und ruhig überlegendes Handeln bereits angeeignet hat, versäume er nicht, etwaige Versuche über das Chlormonoxyd nur unter einem gutwirkenden Abzug auszuführen, nachdem das Gesicht mittels feiner Drahtmasken und die Hände durch starke Lederhandschuhe geschützt sind.

α). Ueber die Darstellung des Chlormonoxyds im allgemeinen.

Frage 421. Wie kann man Chlormonoxyd erhalten?

Antwort. Lässt man in der Kälte wasserfreies Chlor auf gefälltes [1]) Quecksilberoxyd, welches bei 300° getrocknet ist, einwirken, so bilden sich Quecksilberchlorid und Chlormonoxyddämpfe [2]):

$$2\,Cl_2 + HgO = HgCl_2 + Cl_2O$$

Chlor, Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, Chlormonoxyd

Man kann daher Chlormonoxyd (Cl_2O) erhalten, wenn man in einem Apparat, dessen einzelne Teile eingeschliffen und nicht durch Kautschuk oder Kork miteinander verbunden sind, unter Vermeidung jeglichen Erwärmens Chlor über Quecksilberoxyd leitet, welches durch Fällung gewonnen und bei 300° getrocknet ist, und dann die entweichenden Chlormonoxyddämpfe durch starke Abkühlung der Kondensationsgefässe mittels einer Kältemischung verdichtet.

[1]) Siehe Erkl. 1171.
[2]) „ „ 1172.

Erkl. 1171. Gefälltes Quecksilberoxyd wird als gelber Niederschlag erhalten, wenn man 2 Teile Quecksilberchlorid in 20 Teilen heissem Wasser gelöst, langsam in eine kalte Mischung von 6 Teilen Natriumhydroxydlösung (Natronlauge) und 10 Teilen Wasser giesst:

$$HgCl_2 + 2\,NaOH = HgO + 2\,NaCl + H_2O$$

Quecksilberchlorid, Natriumhydroxyd, Quecksilberoxyd, Chlornatrium, Wasser

Erkl. 1172. Bei der Bildung von Chlormonoxyd durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd tritt je nach der Intensität des Chlorstroms neben Quecksilberchlorid auch noch Quecksilberchlorür auf:

$$3\,Cl_2 + 2\,HgO = 2\,HgCl + 2\,Cl_2O$$

Chlor, Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorür, Chlormonoxyd

Ebenso reagieren unter Umständen nicht selten ein Teil von entstandenem Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd derart wieder aufeinander, dass auch noch Quecksilberoxychlorid gebildet wird:

$$HgCl_2 + HgO = Hg_2OCl_2$$

Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd, Quecksilberoxychlorid

In letzterem Falle liesse sich der ganze Vorgang durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 = Hg_2OCl_2 + Cl_2O$$

Quecksilberoxyd, Chlor, Quecksilberoxychlorid, Chlormonoxyd

β). Ueber die Eigenschaften des Chlormonoxyds im allgemeinen.

Frage 422. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Chlormonoxyds?

Antwort. Das Chlormonoxyd [1]), welches aus 81,59 % Chlor und 18,41 % Sauerstoff besteht, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein rötlichgelbes Gas von

[1]) Siehe Erkl. 1173.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

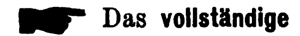
4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entegen.


Das **vollständige**

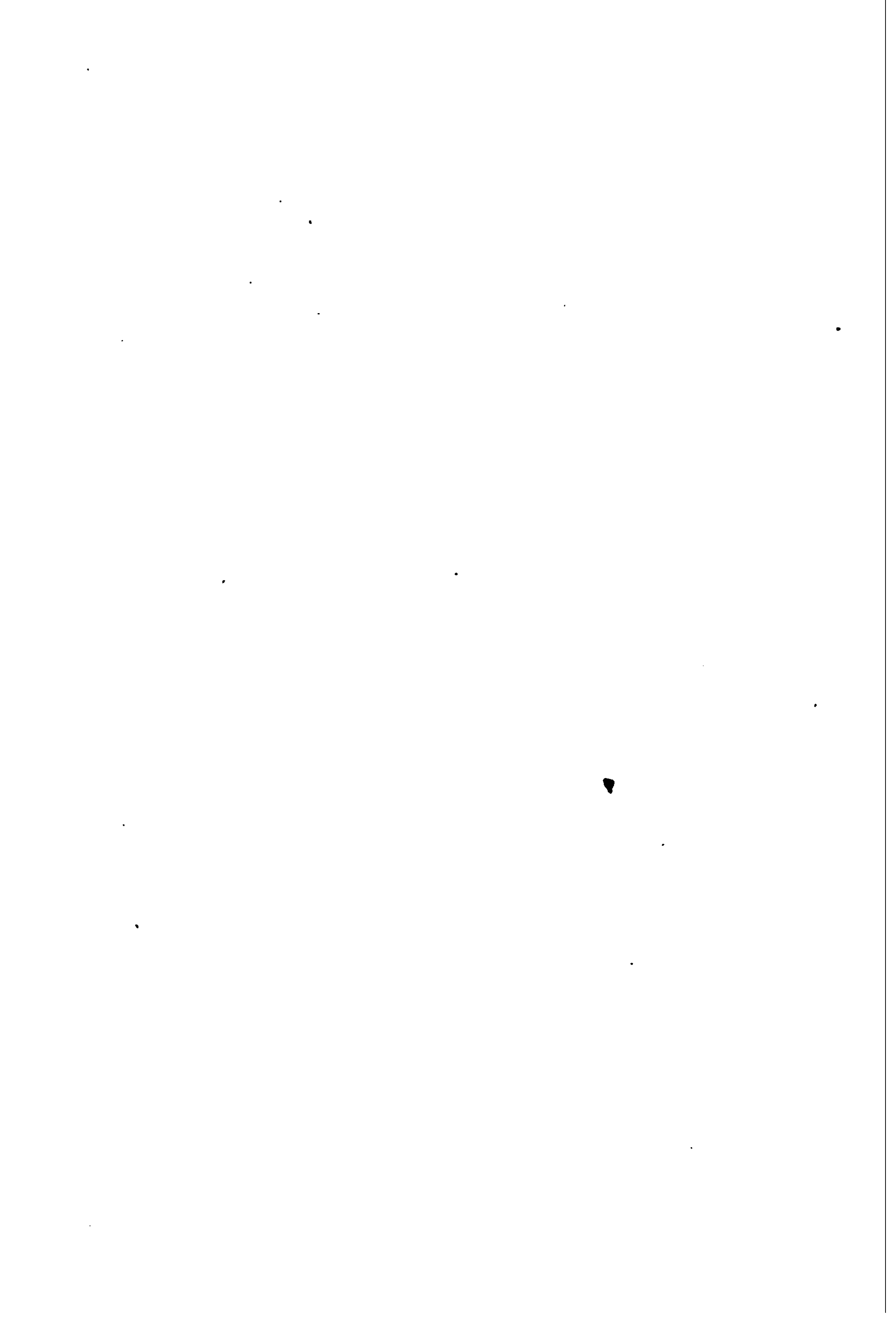
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



399. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 398. — Seite 433—448.
Mit 4 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 398. — Seite 433—448. Mit 4 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1888.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten etc.,** so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen zu lösen haben,** zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1173. Das Chlormonoxyd wurde von *Ant. Jér. Balard*, geb. 30. Sept. 1802 zu Montpellier, † 1876 zu Paris, 1834 entdeckt (siehe Antw. der Frage 350).

Erkl. 1174. Das Chlormonoxyd wirkt schneller und energischer bleichend und oxydierend als Chlor, indem ersteres doppelt soviel nascenten Sauerstoff entwickelt als letzteres:

$$\underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

$$\underset{\text{Chlormonoxyd}}{2\,Cl_2O} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O_2}$$

Erkl. 1175. Antimon, Arsen, Phosphor, Schwefel, Selen, Kalium und gepulverte Metalle werden von Chlormonoxyd unter beträchtlicher und oft bis zur Feuererscheinung sich steigernden Wärmeentwickelung in die entsprechenden Oxyde, bezw. Chloride übergeführt. Ebenso zersetzt sich das Chlormonoxyd bei der Berührung mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Wasser und freiem Chlor:

$$\underset{\text{Chlormonoxyd}}{Cl_2O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2}$$

Erkl. 1176. Das Chlormonoxyd hat nur ein wissenschaftliches Interesse. Seine leichte Zersetzbarkeit und Gefährlichkeit lassen eine praktische Verwertung nicht zu.

durchdringend scharfem und chlorähnlichem Geruch, wirkt selbst bei starker Verdünnung eingeatmet energisch giftig, erzeugt Husten und unter Umständen sogar Blutspeien.

Sein Volumengewicht beträgt 43,6 auf Wasserstoff = 1 und 2,97 auf Luft = 1 bezogen.

Es zersetzt sich bereits beim gelinden Erwärmen, oft schon bei der Berührung mit der Hand und nach kurzer Zeit von selbst, so dass es sich nicht lange aufbewahren lässt. Sein Zerfall in Sauerstoff und Chlor vollzieht sich unter Verdoppelung seines Volumens, mit erheblicher Wärmeentwickelung und Explosion, jedoch allmählich, wenn derselbe durch Sonnenlicht hervorgerufen wird:

$$\underset{\text{Chlormonoxyd}}{2\,Cl_2O} = \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Auf organische Stoffe wirkt das Chlormonoxyd energisch bleichend und oxydierend [1]). Sein Dampf wird von brennbaren Körpern, wie Holzkohle, Fliesspapier, Schwefel, Phosphor, Ammoniakgas etc. zur Explosion gebracht [2]).

Bei einer Abkühlung auf -20° verdichtet sich das Chlormonoxydgas zu einer rotbraunen und bei $+20$ bis 21° siedenden, leicht zersetzbaren Flüssigkeit, welche sehr häufig schon beim blossen Erschüttern explodiert [3]).

Von Wasser wird das Chlormonoxydgas reichlich absorbiert (etwa zum 200-fachen Volum) und bildet dann mit demselben die Hydratverbindung „unterchlorige Säure“ [4]):

$$\underset{\text{Chlormonoxyd}}{Cl_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Unterchlorige Säure}}{2\,HOCl}$$

[1]) Siehe Erkl. 1174.
[2]) „ „ 1175.
[3]) Siehe Anmerkung 16.
[4]) „ Erkl. 1176.

2). Ueber die unterchlorige Säure.

Formel = HClO oder Cl—O—H. Molekulargewicht = 52,5.

Frage 423. Was ist über die Existenz reiner unterchloriger Säure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Eine der Formel HClO entsprechende, reine unterchlorige Säure exi-

Erkl. 1177. Die unterchlorige Säure, das Hydrat des Chlormonoxyds, führt unter andern noch folgende Namen: Hydriumhypochlorid, unterchlorige Hydrosäure, Hydriumchloroxür, Hydrium chlorot; latein. = Acidum hypochloricum oder — hypochlorosum; französ. = Acide hypochlorique; engl. = Hypochloric acid; etc.

stiert noch nicht, bezw. konnte bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Die unterchlorige Säure[1]) ist nur in Form wässeriger Lösungen und unterchlorigsaurer Salze oder sog. Hypochlorite bekannt.

[1]) Siehe Erkl. 1177.

α). Ueber die Bildung und Darstellung der unterchlorigen Säure im allgemeinen.

Frage 424. Was ist über die Bildung der unterchlorigen Säure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. 1 Molekul Chlormonoxyd verbindet sich mit 1 Molekul Wasser zu 2 Molekulen unterchloriger Säure:

$$Cl_2O + H_2O = 2\,HClO$$

Chlormonoxyd — Wasser — Unterchlorige Säure

Eine Vereinigung des Elements oder einfachen Radikals „Chlor“ mit der Hydroxylgruppe oder dem zusammengesetzten Radikal OH zu unterchloriger Säure findet aber auch statt, wenn unter anderem bei Gegenwart von Wasser Quecksilberoxyd mit Chlor in Berührung gebracht wird:

$$HgO + 2\,Cl_2 + H_2O = HgCl_2 + 2\,HClO$$

Quecksilberoxyd — Chlor — Wasser — Quecksilberchlorid — Unterchlorige Säure

Da aber die unterchlorige Säure derart unbeständig ist[1]), dass sie nur in verdünntem Zustand zu existieren vermag, so konnte dieselbe bis jetzt nur als wässerige Lösung dargestellt werden.

[1]) Siehe Erkl. 1178.

Erkl. 1178. Bei jedem chemischen Vorgang findet immer in dem Augenblick eine Veränderung der lebendigen Kraft der kleinsten Teilchen statt, in welchem sich ein System von Körpern in einen oder in mehrere neue Körper verwandelt. Bei der Bildung der Verbindung HClO, d. i. reine unterchlorige Säure, ist die entwickelte und der molekularen Arbeitsleistung äquivalente Menge Wärme so gross, dass die leicht zersetzbare unterchlorige Säure nicht bestehen kann, sondern zerfällt. Es ist daher zu vermuten, dass ein Entstehen und Fortexistieren reiner unterchloriger Säure sich nur dann erzielen lässt, wenn man die zur Bildung der Verbindung HClO geeigneten Körper bei sehr niedriger Temperatur, d. i. unter dem Einfluss grosser Kälte, aufeinander reagieren lässt.

Frage 425. Wie kann man eine wässerige Lösung unterchloriger Säure erhalten?

Antwort. Eine wässerige Lösung unterchloriger Säure kann man, wie der folgende Versuch zeigt, bequemer und leichter als durch Einleiten von Chlormonoxyddämpfen in Wasser direkt erhalten, wenn man Chlor in Gegenwart von überschüssigem Wasser auf Quecksilberoxyd einwirken lässt[1]). Es bildet sich dann, je nachdem Quecksilberoxyd oder Chlor im Ueberschuss angewendet wird, wie

[1]) Siehe Erkl. 1179.

Erkl. 1179. Kleinere Mengen einer Lösung unterchloriger Säure kann man in der Weise darstellen, dass man zu gefälltem Quecksilberoxyd, welches in einem Reagensröhrchen in Wasser suspendiert ist, starkes Chlorwasser giesst. Es löst sich dann das Quecksilberoxyd unter Bildung von Quecksilberchlorid und unterchloriger Säure vollständig auf. Letztere erhält man rein, wenn man das Gemisch noch der Destillation unterwirft. Ebenso kann man

auch die Bildung unterchloriger Säure durch Einleiten von Chlorgas in quecksilberoxydhaltiges Wasser bewirken.

Erkl. 1180. Man kann wässerige unterchlorige Säure auch erhalten, wenn man in ein Gemisch von Wasser und frisch gefälltem kohlensauren Kalk so lange Chlor einleitet, bis aller kohlensaurer Kalk gelöst ist. Es entweicht dann Kohlensäureanhydrid, während Chlorcalcium und unterchlorige Säure in Lösung bleiben, wovon die letztere durch Destillation vom Chlorcalcium getrennt werden kann:

$$CaCO_3 + 2Cl_2 + H_2O = CO_2 + CaCl_2 + 2HOCl$$

Kohlensaurer Kalk, Chlor, Wasser, Kohlensäureanhydrid, Chlorcalcium, Unterchlorige Säure

Erkl. 1181. Eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure kann man auch indirekt darstellen, wenn man a) durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd letzteres in unterchlorigsaures Natrium überführt, und dann b) die erhaltene Lösung mit schwacher Salpetersäure versetzt und hierauf die gebildete unterchlorige Säure abdestilliert:

a). $$2Na(OH) + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

Natriumhydroxyd, Chlor, Unterchlorigsaures Natrium, Chlornatrium, Wasser

b). $$NaClO + HNO_3 = NaNO_3 + HOCl$$

Unterchlorigsaures Natrium, Salpetersäure, Salpetersaures Natrium, Unterchlorige Säure

aus folgenden Umsetzungsgleichungen ersichtlich ist, ausser unterchloriger Säure a) unlösliches Quecksilberoxychlorid oder b) lösliches Quecksilberchlorid:

a). $$2Cl_2 + 2HgO + H_2O = Hg_2OCl_2 + 2HOCl$$

Chlor, Quecksilberoxyd, Wasser, Quecksilberoxychlorid, Unterchlorige Säure

b). $$2Cl_2 + HgO + H_2O = HgCl_2 + 2HOCl$$

Chlor, Quecksilberoxyd, Wasser, Quecksilberchlorid, Unterchlorige Säure

Experiment 232. Man schütte in einen mit Chlorgas gefüllten und 30 Gramm Wasser enthaltenden Glaskolben von 1 Liter Inhalt 15 Gramm gefälltes, gut ausgewaschenes und durch Erhitzen auf 3—400° dichter gemachtes Quecksilberoxyd, verschliesse den Kolben mit einer befeuchteten Glasplatte und stelle ihn hierauf ins Dunkle.

Schüttelt man dann zur Beförderung der Chlorabsorption den Kolbeninhalt öfters durcheinander, so erhält man bereits nach einer Stunde eine Flüssigkeit, welche stark bleichende und oxydierende Eigenschaften besitzt, d. i. wässerige unterchlorige Säure, welche man von dem bräunlichen Quecksilberoxychlorid durch Asbest oder Glaswolle abfiltrieren und dann im Dunkeln einige Zeit aufbewahren kann[1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1180 und 1181.

β). Ueber die Eigenschaften der wässerigen Lösung der unterchlorigen Säure im allgemeinen.

Frage 426. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften der wässerigen unterchlorigen Säure?

Antwort. Die wässerige unterchlorige Säure stellt verdünnt eine farblose, und konzentriert eine gelbliche, chlorähnlich riechende Flüssigkeit dar, welche scharf schmeckt, stark ätzend wirkt[1]) und die Haut braun färbt.

Sie zersetzt sich, besonders wenn sie konzentriert ist, im Dunkeln allmählich und im Sonnenlicht sehr rasch in Chlor, Chlorsäure und Wasser. Das gleiche ist auch der Fall, wenn sie stark verdünnt

Erkl. 1182. Eine konzentrierte Lösung unterchloriger Säure ätzt die Haut tiefer als selbst rauchende Salpetersäure. Die dadurch erzeugten Wunden sind sehr schmerzhaft und heilen schwierig.

[1]) Siehe Erkl. 1182.

erwärmt oder sehr stark konzentriert wird.

In mässig verdünntem Zustand destilliert, geht die unterchlorige Säure zum grössten Teil unzersetzt über, so dass man sie durch Fraktionierung konzentrieren kann.

Die unterchlorige Säure wirkt ebenso wie ihr Anhydrid energisch oxydierend auf anorganische und organische Stoffe, und bleichend auf Pflanzenfarben:

$$2\,HClO = 2\,HCl + O_2$$

Unterchlorige Säure — Chlorwasserstoff — Sauerstoff

In konzentriertem Zustand entzündet die unterchlorige Säure fein zerteiltes Arsen, während sie Phosphor, Schwefel, Brom, Jod etc. auch noch als verdünnte Lösung zu oxydieren vermag.

Mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, zersetzt sich die unterchlorige Säure unter lebhafter Entwickelung von Chlor und Bildung von Wasser:

$$HOCl + HCl = Cl_2 + H_2O$$

Unterchlorige Säure — Chlorwasserstoff — Chlor — Wasser

Sie vermag nicht, kohlensaure Salze zu zersetzen, bildet aber mit den basischen Hydraten, wenn man Erwärmen vermeidet, unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1183.

Erkl. 1183. Die wässerige unterchlorige Säure findet als solche eine andere Verwertung als zu wissenschaftlichen Zwecken nicht. Besonders wichtig hingegen sind die dieser Säure entsprechenden und in grosser Menge benützten Verbindungen, d. s. die unterchlorigsauren Salze oder Hypochlorite, als sog. Bleich- oder Desinfektionsmittel, deren bleichende Kraft *Berthollet* bereits 1788 bemerkt hat.

Aber auch zur Darstellung der Hypochlorite verwendet man die unterchlorige Säure nicht, indem man dieselben, wie in dem zweiten Teil dieses Lehrbuchs gesagt wird, bequemer und unvergleichlich billiger indirekt gewinnt [siehe Erkl. 1181 unter a).].

3). Ueber das Chlortrioxyd oder Chlorigsäureanhydrid.

Formel = Cl_2O_3 oder $O\begin{matrix} \diagup Cl{=}O \\ \diagdown Cl{=}O \end{matrix}$ Molekulargewicht = 119.

α). Ueber die Bildung und Darstellung des Chlortrioxyds im allgemeinen.

Frage 427. Was ist über die Bildung des Chlortrioxyds im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Das Chlortrioxyd kann nur durch teilweise Reduktion der Chlorsäure und zwar am leichtesten mittels salpetriger Säure, Nitrogentrioxyd [1]) oder mittels Arsentrioxyd gebildet werden. Lässt man nämlich chlorsaures Kalium, Salpeter-

[1]) Siehe Erkl. 1184.

säure und Arsentrioxyd (Arsenigsäureanhydrid) aufeinander einwirken, so bilden sich a) aus dem chlorsauren Kalium und der Salpetersäure: salpetersaures Kalium und Chlorsäure, und b) wiederum aus Chlorsäure und Arsentrioxyd: leicht flüchtiges Chlortrioxyd, Wasser und schwer flüchtiges Arsenpentoxyd:

a). $2\,KClO_3 + 2\,HNO_3 = 2\,KNO_3 + 2\,HClO_3$
Chlorsaures Kalium, Salpetersäure, Salpetersaures Kalium, Chlorsäure

b). $2\,HClO_3 + As_2O_3 = H_2O + As_2O_5 + Cl_2O_3$
Chlorsäure, Arsentrioxyd, Wasser, Arsenpentoxyd, Chlortrioxyd

Erkl. 1184. Wird Chlortrioxyd durch Reduktion von Chlorsäure a) mittels salpetriger Säure oder b) mittels Nitrogentrioxyd gebildet, so finden folgende Umsetzungen statt:

a). $2\,HClO_3 + 2\,HNO_2 = 2\,HNO_3 + H_2O + Cl_2O_3$
Chlorsäure, Salpetrige Säure, Salpetersäure, Wasser, Chlortrioxyd

b). $2\,HClO_3 + N_2O_3 = 2\,HNO_3 + Cl_2O_3$
Chlorsäure, Stickstofftrioxyd, Salpetersäure, Chlortrioxyd

Frage 428. Wie kann man verfahren, um Chlortrioxyd darzustellen?

Antwort. Um Chlortrioxyd (Cl_2O_3) darzustellen, kann man unter anderm folgendermassen verfahren:

a). Man mischt 3 Teile feinzerriebenes Arsentrioxyd, 4 Teile gepulvertes chlorsaures Kalium, 4 Teile Wasser und 12 Teile Salpetersäure von 1,33 spezifischem Gewicht in einem kleinen und von der Mischung fast vollkommen angefüllten Glaskölbchen, welches mit einer in den Kolbenhals eingeschliffenen Leitungsröhre versehen ist. Hierauf erwärmt man das Gemenge durch Eintauchen des Glaskolbens in Wasser von 40 bis höchstens 50° Cels. und leitet das sich entwickelnde gelbgrüne Gas in eine durch Eis und Kochsalz stark gekühlte Vorlage. Das Chlortrioxydgas kondensiert sich dann zu einer tiefrotbraunen Flüssigkeit [1]).

b). Man löst bei gelinder Wärme in einem Glaskolben 10 Teile Benzol allmählich in 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit 10 Teilen Wasser und versetzt dasselbe nach dem vollständigen Erkalten noch mit 12 Teilen gepulvertem chlorsaurem Kalium. Nachdem der Destillationskolben durch eine eingeschliffene Glasröhre mit einer kleinen und nur wenig Wasser enthaltenden Waschflasche verbunden ist, welche man wiederum mit

Erkl. 1185. Die Bildung des Chlortrioxyds aus chlorsaurem Kalium, Arsentrioxyd, Wasser und Salpetersäure kann man auch als in folgender Weise sich vollziehend erklären:

a). Ein Teil Salpetersäure setzt sich mit dem chlorsauren Kalium zu salpetersaurem Kalium und Chlorsäure um;

b). ein anderer Teil Salpetersäure geht, indem sie das Arsentrioxyd zu Arsensäure oxydiert, in salpetrige Säure über, welche

c). die gebildete Chlorsäure zu Chlortrioxyd reduziert, wobei sie sich wiederum zu Salpetersäure oxydiert:

a). $KClO_3 + HNO_3 = KNO_3 + HClO_3$
Chlorsaures Kalium, Salpetersäure, Salpetersaures Kalium, Chlorsäure

b). $As_2O_3 + 2\,HNO_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + 2\,HNO_2$
Arsentrioxyd, Salpetersäure, Wasser, Arsensäure, Salpetrige Säure

c). $2\,HNO_2 + 2\,HClO_3 = Cl_2O_3 + H_2O + 2\,HNO_3$
Salpetrige Säure, Chlorsäure, Chlortrioxyd, Wasser, Salpetersäure

[1]) Siehe Erkl. 1185.

Erkl. 1186. Benzol, Naphtalin und andere aromatische Kohlenwasserstoffe bilden mit konzentrierter Schwefelsäure = Sulfosäuren und Wasser:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Benzolsulfosäure}}{C_6H_5SO_3H} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Naphtalinsulfosäure}}{C_{10}H_7SO_3H} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

welche Körper die aus dem chlorsauren Kalium durch überschüssige Schwefelsäure ausgeschiedene Chlorsäure leicht zu Chlortrioxyd reduzieren.

einer ebenfalls eingeschliffenen langen Kondensationsröhre versehen hat, deren gebogener Teil mittels einer Kältemischung stark abgekühlt wird, erwärme man das Gemenge, nachdem die bei gewöhnlicher Temperatur bereits beginnende Gasentwickelung aufgehört, durch Eintauchen des Glaskolbens in warmes Wasser allmählich bis auf 50°. Es kondensieren sich dann die gebildeten Chlortrioxyddämpfe in der durch Eis und Kochsalz stark gekühlten Röhrenbiegung zu einer tiefrotbraunen Flüssigkeit [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1186.

β). Ueber die Eigenschaften des Chlortrioxyds im allgemeinen.

Frage 429. Worin bestehen die hauptsächlichsten Eigenschaften des Chlortrioxyds im allgemeinen?

Antwort. Das Chlortrioxyd (Cl_2O_3), welches aus 59,63 % Chlor und 40,37 % Sauerstoff besteht, hat ein Volumengewicht von 59,5 auf Wasserstoff = 1 und von 4,123 (bei 9° = 4,07) auf Luft = 1 bezogen.

Unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen bildet das Chlortrioxyd ein grüngelbes, chlorähnlich riechendes und die Atmungsorgane heftig angreifendes Gas, welches durch direktes Sonnenlicht [1]), brennende oder leicht oxydierbare Körper, wie organische Stoffe, Schwefel, Phosphor, Arsen etc., sowie beim Erwärmen auf 57° heftig explodiert [2]), indem es sich in seine Elemente zersetzt:

$$\underset{\text{Chlortrioxyd}}{2\,Cl_2O_3} = \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2}$$

Mit Wasser, welches bei normalem Barometerdruck und gewöhnlicher Temperatur das 5—6fache Volumen absorbiert, bildet das Chlortrioxyd eine tief goldgelbe, in verdünntem Zustand grün gefärbte Flüssigkeit, welche ähnlich wie das Gas weit energischer als Chlor oxydierend und bleichend wirkt und auf der Haut gelbe Flecken erzeugt.

Bei einer Abkühlung auf — 18° ver-

Erkl. 1187. In zerstreutem Tageslicht oder im Dunkeln zersetzt sich das Chlortrioxyd langsamer und ohne Explosion.

Erkl. 1188. Das Chlortrioxydgas ist derart in hohem Grad explosiv, dass man jedes Erwärmen, sowie jede Berührung desselben mit organischen Stoffen vermeiden muss. Es ist daher selbstredend ausgeschlossen, Kork-, Kautschuk-, Metall- oder andere Verbindungsstücke der Apparatteile bei Versuchen mit demselben oder bei dessen Darstellung zu benutzen (siehe Erkl. 1189).

Erkl. 1189. Da das Chlortrioxyd auch von Quecksilber leicht zersetzt wird, so kann es über demselben nicht aufgefangen werden.

Erkl. 1190. Die Explosion des verflüssigten Chlortrioxyds tritt schon bei einer Temperatur von + 8 bis 10° ein, wenn man einen Tropfen desselben aus einer Höhe von 0,2 Metern auf irgend einen festen Körper fallen lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1187.
[2]) „ „ 1188.

flüssigt sich das Chlortrioxyd zu einer tiefrotbraunen, leicht beweglichen Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,35 (Wasser = 1), welche bei 0° siedet und bereits bei einer Temperatur von + 8 bis 10° [1]), sowie in Berührung mit organischen oder leicht oxydierbaren Körpern explodiert [2]).

Erkl. 1191. Das Chlortrioxyd, welches zuerst von *Millon* erhalten wurde, hat nur ein wissenschaftliches Interesse. Seine grosse Neigung zu explosiver Zersetzung lässt es auch zur Ausführung experimenteller Versuche wenig geeignet erscheinen.

[1]) Siehe Erkl. 1190.
[2]) „ „ 1191.

4). Ueber die chlorige Säure.

Formel = $HClO_2$ oder HOClO. Molekulargewicht = 68,5.

Frage 430. Was ist über die chlorige Säure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die chlorige Säure [1]) oder das Hydriumchlorit, d. i. das Hydrat des Chlortrioxyds, ist in reinem Zustand bis jetzt noch nicht dargestellt worden [2]). Sie ist nur bekannt in ihren Metallverbindungen, den sog. chlorigsauren Salzen oder Chloriten, und als wässerige Lösung ihres Anhydrids, bezw. von Chlortrioxyddämpfen, in welcher man eine Vereinigung gleicher Molekule Chlortrioxyd und Wasser zu 2 Molekulen chloriger Säure annimmt:

$$\underset{\text{Chlortrioxyd}}{Cl_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Chlorige Säure}}{2\,HClO_2}$$

Erkl. 1192. Die chlorige Säure wird zuweilen auch noch chlorige Hydrosäure und Hydriumchlorid bezw. Hydriumchlorit genannt.

Erkl. 1193. Die Existenz der freien chlorigen Säure wird noch vielseitig bezweifelt. Nach *Wislicenus* enthält die wässerige Lösung des Chlortrioxydgases wahrscheinlich gar keine chlorige Säure, sondern nur das Anhydrid derselben.

[1]) Siehe Erkl. 1192.
[2]) „ „ 1193.

Ueber die Eigenschaften der wässerigen chlorigen Säure oder Lösung des Chlortrioxyds im allgemeinen.

Frage 431. Worin bestehen die wesentlichsten Eigenschaften der wässerigen chlorigen Säure oder Lösung des Chlortrioxyds im allgemeinen?

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften der wässerigen chlorigen Säure oder Lösung des Chlortrioxyds, welche beim Einleiten von Chlortrioxydgas in Wasser erhalten wird, bestehen im allgemeinen in folgenden:

1). Sie ist eine scharf sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit, welche energisch oxydierend wirkt und mehr denn zehnmal stärker bleicht als Chlor.

Erkl. 1194. Nimmt man an, dass das Chlortrioxyd mit Wasser keine Verbindung, sondern nur eine Lösung bildet (siehe Erkl. 1193), so wird die Umsetzung dieser Lösung mit Kaliumhydroxyd etc. durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Cl_2O_3 + 2\,KOH = 2\,KClO_2 + H_2O$$

Chlortrioxyd, Kaliumhydroxyd, Chlorigsaures Kalium, Wasser

Erkl. 1195. Eine der technisch wichtigsten Verbindungen der chlorigen Säure ist das chlorigsaure Blei [$Pb(ClO_2)_2$]. Dasselbe scheidet sich in schwefelgelben Flittern aus, wenn man eine wässerige Lösung von salpetersaurem Blei, welcher etwas chlorige Säure zugesetzt ist, mit einer konzentrierten Lösung von chlorigsaurem Kalium versetzt:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,KClO_2 = Pb(ClO_2)_2 + 2\,KNO_3$$

Salpetersaures Blei, Chlorigsaures Kalium, Chlorigsaures Blei, Salpetersaures Kalium

Das chlorigsaure Blei hat nun die Eigenschaft, mit Schwefel vermischt, letzteren beim Reiben zu entzünden. Diese Entzündung erfolgt aber auch sehr häufig von selbst und unter heftiger Explosion, wenn eine grössere Menge eines solchen Gemischs längere Zeit aufbewahrt wird.

Es findet denn auch das chlorigsaure Blei zu Zündmassen, Streichfeuer und andern Explosivstoffen Verwertung.

2). Im Sonnenlicht und beim Erwärmen zerfällt die chlorige Säure-Lösung in Chlorwasserstoff- und Chlorsäure:

$$3\,HClO_2 = HCl + 2\,HClO_3$$

Chlorige Säure, Chlorwasserstoff, Chlorsäure

3). Die wässerige chlorige Säure gibt mit Quecksilber Quecksilberoxychlorid, mit Kupfer, Zink, Blei etc. Chlorsäuresalze und Chloride, verwandelt Alkohol in Essigsäure, löst amorphen Phosphor leicht und scheidet aus Jodkalium unter starker Wärmeentwickelung Jod ab.

Mit den Hydroxyden der Alkalien und alkalischen Erden bildet die chlorige Säure[1]) chlorigsaure Salze, welche sich beim Erwärmen leicht und unter Explosion zersetzen:

$$HClO_2 + KOH = KClO_2 + H_2O$$

Chlorige Säure, Kaliumhydroxyd, Chlorigsaures Kalium, Wasser

Die wässerige chlorige Säure lässt sich ohne Gefahr ihres explosiven Charakters und ihrer leichten Zersetzbarkeit halber weder in grösseren Mengen darstellen noch aufbewahren; sie ist daher mehr wissenschaftlich als technisch wichtig[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1194.
[2]) „ „ 1195.

5). Ueber das Chlortetroxyd.

Formel = ClO_2 oder Cl_2O_4. Molekulargewicht = 67,5 oder 135.

α). Ueber die Darstellung des Chlortetroxyds im allgemeinen.

Frage 432. Wie kann man Chlortetroxyd erhalten?

Antwort. Chlortetroxyd[1]) kann man als dunkel grüngelbes Gas (ClO_2) erhalten, wenn man einen Teil eines in der Kälte dargestellten Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und gepulvertem chlorsaurem Kalium im Wasserbad allmählich vorsichtig und höchstens bis 40° Cels. erwärmt. Es zersetzt dann die Schwefelsäure das chlorsaure Kalium unter Bildung von saurem schwefelsau-

[1]) Siehe Erkl. 1196.

Erkl. 1196. Das Chlortetroxyd führt noch folgende Bezeichnungen: Unterchlorsäureanhydrid, Chlorig-Chlorsäureanhydrid, Chlordioxyd, Unterchlorsäure, Chlorperoxyd, Chloroxyd etc.

Erkl. 1197. Die Bildung des Chlortetroxyds durch Zersetzung von chlorsaurem Kalium mittels Schwefelsäure kann man auch als in zwei aufeinander folgenden Reaktionen sich vollziehend auffassen. Man nimmt dann an, dass

a) zuerst Chlorsäure entsteht, welche wiederum b) in Ueberchlorsäure, Chlortetroxyd und Wasser zerfällt:

a). $KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$

Chlorsaures Kalium, Schwefelsäure, Saures schwefelsaures Kalium, Chlorsäure

b). $3\,HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2\,ClO_2$

Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Wasser, Chlortetroxyd

rem und überchlorsaurem Kalium, Wasser und Chlortetroxyd [1]):

$$3\,KClO_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 +$$

Chlorsaures Kalium, Schwefelsäure, Saures schwefelsaures Kalium

$$KClO_4 + H_2O + 2\,ClO_2$$

Ueberchlorsaures Kalium, Wasser, Chlortetroxyd

[1]) Siehe Erkl. 1197.

β). Ueber die Eigenschaften des Chlortetroxyds im allgemeinen.

Frage 433. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften des Chlortetroxyds im allgemeinen?

Antwort. Das Chlortetroxyd, welches aus 52,60 % Chlor und 47,40 % Sauerstoff besteht, stellt bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck ein dunkel grüngelbes, der Formel ClO_2 entsprechendes Gas dar, von chlorähnlich scharfem, erstickendem Geruch und Geschmack.

Es wirkt energisch bleichend und oxydierend, zersetzt sich unter Feuerschein und heftiger Explosion [1]) bei Berührung mit leicht oxydierbaren Stoffen, wie organische Körper, Phosphor, Schwefel etc., sowie beim Einwirken von direktem Sonnenlicht oder Erwärmen auf 60—63°, indem 2 Volumen Chlortetroxyd plötzlich in 1 Volumen Chlor und 2 Volumen Sauerstoff zerfallen:

$$2\,ClO_2 = Cl_2 + 2\,O_2$$

Chlortetroxyd, Chlor, Sauerstoff

Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst das Chlortetroxydgas bis zum 20fachen seines Volumens zu einer gelblichen, sich dem absorbierten Gas ähnlich verhaltenden Flüssigkeit, aus welcher beim gelinden Erwärmen im Dunkeln wieder unverändertes Chlortetroxydgas entweicht [2]).

Bei einer Temperatur von $-20°$ verdichtet sich das Chlortetroxyd unter gewöhnlichem Druck und bildet dann eine rote, bei $+20°$ siedende, sehr explosive Flüssigkeit, deren molekulare Zusammensetzung der Formel Cl_2O_4 entspricht und welche bei der durch verdampfendes flüs-

[1]) Siehe Erkl. 1198 und die Experimente 233 bis 236.

[2]) „ Erkl. 1199.

Erkl. 1198. Da das Chlortetroxyd ein leicht heftig explodierender Körper ist, so hat man bei dessen Handhabung die grösste Vorsicht zu beobachten. Insbesondere muss man Sorge tragen, dass die Leitungsröhren nur mittels Glasschliffen verbunden, also alle Kautschuk- oder Korkverbindungen vermieden werden, und dass stets für genügende Kühlhaltung gesorgt und direktes Sonnenlicht abgehalten wird.

Erkl. 1199. Bei der Absorption des Chlortetroxyds durch Wasser zersetzt sich ein Teil des Chlortetroxyds, indem 2 Molekule desselben mit 1 Molekul Wasser in chlorige Säure und Chlorsäure zerfallen (siehe Erkl. 1200):

$$2\,ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

Chlortetroxyd, Wasser, Chlorige Säure, Chlorsäure

Ebenso werden auch, wenn man wässerige Lösungen von Chlortetroxyd und Alkalien zusammenbringt, ausser Wasser chlorigsaure Salze und chlorsaure Salze gebildet:

$$2\,ClO_2 + 2\,KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

Chlortetroxyd (gasförmiges), Kaliumhydroxyd, Chlorigsaures Kalium, Chlorsaures Kalium, Wasser

oder:

$$Cl_2O_4 + 2\,KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

Chlortetroxyd (verdichtetes), Kaliumhydroxyd, Chlorigsaures Kalium, Chlorsaures Kalium, Wasser

Erkl. 1200. Man kann daher das Chlortetroxyd, von welchem ein Hydrat, bezw. eine entsprechende Säure nicht existiert, auch als ein gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure betrachten.

siges Kohlensäureanhydrid erzeugten Kälte zu orangeroten, spröden und bei —76° schmelzenden Kristallen erstarrt.

Frage 434. Wie kann man die leichte Explosion des Chlortetroxyds durch Versuche gefahrlos illustrieren?

Antwort. Die leichte Explosion des Chlortetroxyds kann man durch folgende Versuche gefahrlos illustrieren [1]):

Experiment 233. Man bringe etwa 1 bis 2 Gramm klein kristallisiertes oder gröblich gepulvertes chlorsaures Kalium in ein Porzellanschälchen, welches, wie in der Figur 273 dargestellt ist, in einem geräumigen Glasgefäss steht [2]), und lasse alsdann langsam und vorsichtig aus einer langen, als Pipette dienenden Glasröhre 10—20 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu dem chlorsauren Kalium fliessen.

Es entwickelt sich dann nach wenigen Augenblicken Chlortetroxyd, welches in Form eines grünlichgelben Dampfes aus dem Schälchen aufsteigt. Hält man jetzt, wie die Figur 273 veranschaulicht, einen heissen Metallbolzen, welcher an einem langen Draht befestigt ist, oder die erhitzte Spitze eines Feuerhakens in das Glasgefäss, so erfolgt in dem Moment eine peitschenknallähnliche Explosion, wo das heisse Metall in die Chlortetroxydatmosphäre taucht und letztere erwärmt.

Erkl. 1201. Das Wort „illustrieren" kommt von dem latein. „illustro" = klar und deutlich machen, erklären, erläutern.

Figur 273.



Erkl. 1202. Bei Ausführung des Experiments 233 hat das Glasgefäss nur den Zweck, das Wegspritzen der Schwefelsäure zu verhindern. Es lässt sich daher auch die Explosion des Chlortetroxyds bei der Berührung mit einem erhitzten Körper hinter einem Glaswandverschluss oder einer andern Schutzvorrichtung gefahrlos demonstrieren.

Experiment 234. Man stelle ohne Anwendung eines Mörsers und dergleichen durch einfaches Vermischen mit den Fingern ein inniges Gemenge dar von 1 Gramm trockenem feingepulvertem chlorsaurem Kalium und 0,4 Gramm Zucker und schütte es auf einen Ziegelstein.

Bringt man dann einen an einem Glasstab hängenden Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit der chlorsauren Kalium-Zuckermischung in Berührung, so entzündet sich die letztere und das ganze Häufchen verbrennt mit violetter Flamme. Es wird nämlich das infolge Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium entwickelte Chlortetroxyd unter Feuererscheinung zersetzt und dadurch auch der übrige Teil des an und für sich brennbaren chlorsauren Kaliumgemenges entzündet [3]).

Erkl. 1203. Die in nebenstehendem Experiment 234 illustrierte Entzündung eines Gemisches von chlorsaurem Kalium und Zucker bei der Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure kann man auch in der Weise demonstrieren, dass man das chlorsaure Kalium-Zuckergemisch in ein durch Ausschwenken mit Schwefelsäure befeuchtetes Porzellanschälchen schüttet. Es bewirkt dann die auf der Schalenwandung ausgebreitete Schwefelsäure die Entwickelung von Chlortetroxyd, bezw. Entzündung des Gemisches. Der Versuch gelingt aber auch gut, wenn man auf das chlorsaure Kalium-Zuckergemenge einen Tropfen Schwefelsäure aus grösserer Höhe herabfallen lässt.

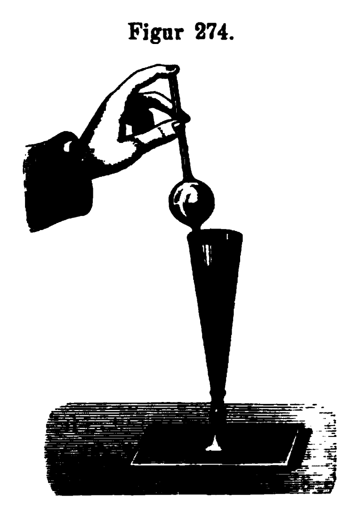
Experiment 235. Man tauche circa 10 Centimenter lange Hölzchen etwa 3 Milli-

---

[1]) Siehe Erkl. 1201.
[2]) „ „ 1202.
[3]) „ „ 1203.

Erkl. 1204. In früherer Zeit hat man kleine Hölzchen, welche am einen Ende zuerst mit Schwefel, dann mit einem Brei von chlorsaurem Kalium, Zucker, Schwefelpulver und Gummi- oder Leimlösung überzogen waren, unter der Bezeichnung „Fixfeuerzeug" vielfach angewendet. Zum Entzünden der sog. Fixfeuerhölzchen benutzte man kleine, durch eingeschliffene Stopfen verschliessbare Gläschen, die Asbest enthielten, welcher von Schwefelsäure durchfeuchtet war.

Figur 274.



meter tief zuerst in geschmolzenen Schwefel und dann in einen dicken Brei, welcher aus gleichen Teilen fein gepulvertem chlorsaurem Kalium und Zucker, $^1/_8$ Teil Schwefel und Gummilösung durch inniges Vermischen hergestellt ist, und lasse sie vollkommen trocknen.

Befeuchtet man nun den an den Hölzchen befindlichen Zündstoff mit konzentrierter Schwefelsäure, so entzündet sich zunächst dieser, dann der Schwefel und schliesslich auch das Holz [1]).

Experiment 236. In einem sog. Spitzglas (Champagnerglas), siehe Fig. 274, übergiesse man circa 5 Gramm grosskristallisiertes chlorsaures Kalium mit Wasser und werfe dann in dasselbe noch 2—3 erbsengrosse Phosphorstückchen.

Lässt man hierauf aus einer Pipette, welche, wie die Figur 274 zeigt, fast bis auf den Boden des Spitzglases eingetaucht ist, allmählich etwas konzentrierte Schwefelsäure innerhalb der Schicht von chlorsaurem Kalium ausfliessen, so entwickelt sich Chlortetroxyd, welches sich im Wasser mit gelber Farbe löst. Sobald dann das Chlortetroxyd die auf dem chlorsauren Kalium liegenden Phosphorstückchen erreicht, beginnt die Oxydation der letzteren, bezw. der Zerfall des Chlortetroxyds mit schwacher Explosion. Es verbrennt dann der Phosphor unter Wasser mit glänzendem Licht.

[1]) Siehe Erkl. 1204.

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Chlortetroxyds im allgemeinen.

Frage 435. Was ist über die Verwertung und Entdeckung des Chlortetroxyds im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Chlortetroxyd (ClO_2 oder Cl_2O_4) findet ausser zu wissenschaftlichen Zwecken nur insofern hie und da noch eine Anwendung, als es bei der Entzündung von chlorsaures Kalium enthaltenden Zündmassen mittels Schwefelsäure derjenige Körper ist, welcher die Verbrennung bezw. Explosion einleitet [1]).

Zuerst beobachtet wurde das Chlortetroxyd 1802 von *Chenevix*, während seine erste nähere Untersuchung 1815 von *Davy* und *Stadion* ausgeführt worden ist.

[1]) Siehe Erkl. 1205.

Erkl. 1205. Die Eigenschaft des Chlortetroxyds, bei der Gegenwart leicht oxydierbarer Stoffe eine Entzündung zu bewirken, wurde bei Bomben und andern Sprengapparaten bereits in der verschiedensten Weise benutzt. So hat man z. B. die sog. Kontakttorpedos mit Zündern ausgerüstet, welche aus chlorsaurem Kalium und Schwefel bestehen und mit einer Bleiröhre verbunden sind, in der eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte und dann zugeschmolzene Glasröhre eingeschlossen ist. Stösst dann ein Schiff an die vorstehende Bleiröhre des Torpedos, so verbiegt sich dieselbe und die Glasröhre zerbricht. Die jetzt auf die Zündmasse fliessende Schwefelsäure entwickelt dann Chlortetroxyd, welches sich infolge der

Gegenwart von Schwefel sofort unter Feuerschein zersetzt und hierbei die aus Dynamit oder komprimierter Schiessbaumwolle bestehende Torpedosprengladung augenblicklich zur Entzündung bezw. Explosion bringt.

---

6). Ueber die Chlorsäure.

Formel = $HClO_3$ oder $HO \cdot ClO_2$. Molekulargewicht = 84,5.

Frage 436. Was ist über die Chlorsäure im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Die Chlorsäure, welche in reinem Zustand nicht zu existieren vermag, ist nur als wässerige Lösung und aus ihren Salzen bekannt [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1206.

Erkl. 1206. Ein der Chlorsäure ($HClO_3$) entsprechendes Anhydrid, d. i. Chlorpentoxyd (Cl_2O_5):

$$\underset{\text{Chlorsäure}}{2\,HClO_3} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Chlorpentoxyd}}{Cl_2O_5}$$

existiert bis jetzt noch nicht.

α). Ueber die Darstellung der wässerigen Chlorsäure im allgemeinen.

Frage 437. Wie kann die wässerige Chlorsäure erhalten werden?

Antwort. Lässt man a) chlorsaures Baryum und Schwefelsäure oder b) chlorsaures Kalium und Kieselfluorwasserstoffsäure als Lösungen aufeinander einwirken, so findet, wie nachstehende Gleichungen erläutern, eine derartige Umsetzung statt, dass Chlorsäure [1]) und schwefelsaures Baryum bezw. Kieselfluorkalium entstehen:

a). $$\underset{\text{Chlorsaures Baryum}}{Ba(ClO_3)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Baryum}}{BaSO_4} + \underset{\text{Chlorsäure}}{2\,HClO_3}$$

b). $$\underset{\text{Chlorsaures Kalium}}{2\,KClO_3} + \underset{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure}}{H_2SiFl_6} = \underset{\text{Kieselfluorkalium}}{K_2SiFl_6} + \underset{\text{Chlorsäure}}{2\,HClO_3}$$

Da aber nur schwefelsaures Baryum und Kieselfluorkalium nicht, bezw. schwer löslich sind und sich daher als Niederschläge ausscheiden, so lassen sich dieselben von der gebildeten Chlorsäurelösung leicht trennen.

Man kann daher, wie in folgenden Versuchen gezeigt wird, eine Lösung von Chlorsäure durch Zersetzen von chlor-

[1]) Siehe Erkl. 1207.

Erkl. 1207. Die Chlorsäure führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Chlorhydrosäure, Hydriumchlorat, überoxydierte Salzsäure; latein. = Acidum chloricum, Acidum muriaticum hyperoxygenatum; englisch = Chloric acid; französisch = Acide chlorique; etc.

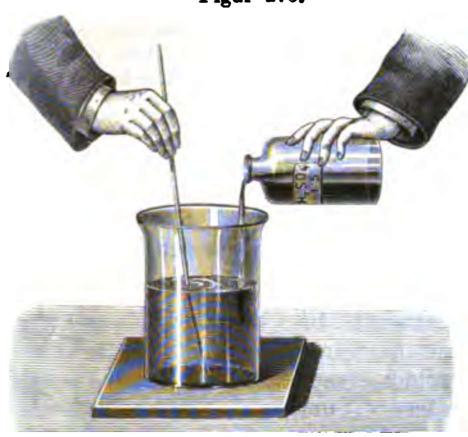
Erkl. 1208. Zur Zersetzung von 50 Gramm Baryumchlorat sind ca. 19,4 Gramm einer konzentrierten Schwefelsäure erforderlich, welche bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,8339 hat.

Erkl. 1209. Da Flüssigkeiten um so schneller verdampfen, je geringer der auf ihnen lastende Druck ist, so lassen sich in einem geschlossenen Raum bezw. Gefäss, aus welchem die atmosphärische Luft und entstandene Dämpfe herausgepumpt werden können, durch Wärme leicht zersetzbare Körper auch bei niederer Temperatur rasch entwässern.

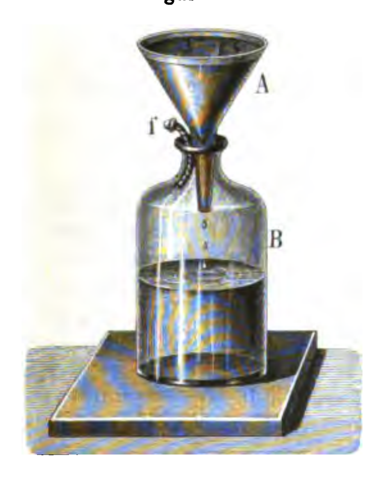
Einen derartigen Apparat nennt man einfach „Vacuum", nach dem latein. „vacuum" = die Leere, der leere Raum.

Bringt man gleichzeitig mit dem zu entwässernden Stoff auch noch einen hygroskopischen Körper, z. B. konzentrierte Schwefelsäure in ein sog. Vacuum, so vollzieht sich das Austrocknen, bezw. die Konzentrierung besonders rasch, indem die gebildeten Wasserdämpfe fortwährend von der Schwefelsäure absorbiert werden.

Figur 275.



Figur 276.



saurem Baryum oder chlorsaurem Kalium mittels äquivalenter Mengen Schwefelsäure [1]) bezw. Kieselfluorwasserstoffsäure darstellen:

a). Aus chlorsaurem Baryum und Schwefelsäure.

Experiment 237. Man löse 50 Gramm chlorsaures Baryum in 150 Gramm heissem Wasser und lasse die Lösung auf 30° abkühlen. Hierauf versetze man die Baryumchloratlösung, wie in der Fig. 275 gezeigt ist, allmählich und unter beständigem Umrühren so lange mit verdünnter Schwefelsäure, welche aus 20 Gramm reiner konzentrierter Schwefelsäure von 92 % Hydratgehalt und 100 Gramm Wasser dargestellt ist, als sich noch Niederschlag ausscheidet, und stelle dann die Flüssigkeit zum Absetzen beiseite.

Alsdann setze man auf die Glasflasche B, wie in der Fig. 276 dargestellt ist, den mit Faltenfilter versehenen Trichter A und sichere der Luft in der Flasche B durch ein in den Flaschenhals eingeklemmtes Stückchen Bindfaden f einen bequemen Ausweg.

Nachdem man sich nun nochmals durch Zusatz eines Tropfens von noch mehr verdünnter Schwefelsäure oder Barytchloratlösung zu der klar gewordenen Flüssigkeit davon überzeugt hat, dass weder das eine noch das andere vorherrscht, giesse man dieselbe von dem Niederschlag ab auf das Filter. Man erhält dann ein klares und farbloses Filtrat von verdünnter und ziemlich reiner Chlorsäure, welches man im Vacuum [2]) über Schwefelsäure bei einer 30° Celsius nicht überschreitenden Temperatur konzentrieren kann [3]).

b). Aus chlorsaurem Kalium und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Experiment 238. Man löse 25 Gramm chlorsaures Kalium in 250 Gramm heissem Wasser, lasse die Lösung sich auf 30° abkühlen und versetze dieselbe dann mit circa 50 Gramm, bezw. einer zur Zersetzung des angewendeten chlorsauren Kaliums ausreichenden Menge Kieselfluorwasserstoffsäure von 1,2742 spezifischem Gewicht [4]).

Filtriert man dann das ausgeschiedene,

Erkl. 1210. Die Konzentration der wässerigen Chlorsäure im Vacuum ist nur so weit zu führen, dass letztere schwach gelblich gefärbt erscheint, und eine mit einer Glasröhre entnommene Probe auf Fliesspapier Zischen hervorruft. Treibt man nämlich die Entwässerung der Chlorsäurelösung im sog. luftleeren Raum zu weit, so zerfällt dieselbe in Wasser, Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure.

Erkl. 1211. Die wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure, welche im Handel vorkommt und bei 17,5° Cels. ein spezifisches Gewicht von 1,2742 hat, enthält 30 % reinen Kieselfluorwasserstoff.

[1]) Siehe Erkl. 1208.
[2]) „ „ 1209.
[3]) „ „ 1210.
[4]) „ „ 1211.

Erkl. 1212. Da 1 Teil Kieselfluorkalium 790 Teile kaltes Wasser zur Lösung erfordert, so scheidet sich beim Konzentrieren und Abkühlen der wässerigen Chlorsäure die grösste Menge des in Lösung übergegangenen Kieselfluorkaliums wieder aus.

schwer lösliche Kieselfluorkalium [1]) ab, so erhält man eine verdünnte Chlorsäurelösung, welche durch Konzentrieren von noch in Lösung gebliebenem Kieselfluorkalium gereinigt werden kann.

[1]) Siehe Erkl. 1212.

β). Ueber die Eigenschaften der Chlorsäure im allgemeinen.

Frage 438. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften der Chlorsäure?

Antwort. Die Chlorsäurelösungen sind in verdünntem Zustand nahezu farb- und geruchlos, reagieren stark sauer, wirken oxydierend und auf Pflanzenfarbstoffe bleichend [1]).

Beim längeren Erwärmen auf 40° zersetzt sich verdünnte Chlorsäure unter Ausscheidung von Chlor und Sauerstoff in Ueberchlorsäure und Wasser:

$$\underset{\text{Chlorsäure}}{8\,HClO_3} = \underset{\text{Ueberchlorsäure}}{4\,HClO_4} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Die verdünnte Chlorsäure lässt sich über konzentrierter Schwefelsäure im Vacuum bis auf einen Wassergehalt von ca. 60 % entwässern. Sie bildet dann eine gelblich gefärbte, sirupdicke und höchst unbeständige, explosive Flüssigkeit von 1,282 spezifischem Gewicht und einem Chlorsäuregehalt von circa 40 %, welche energisch oxydierend wirkt, leicht brennbare Körper, wie Phosphor, Schwefel, Weingeist, Papier und Leinwand etc. entzündet [2]) und sich mit Chlorwasserstoff in Chlor und Wasser zersetzt:

$$\underset{\text{Chlorsäure}}{HClO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{5\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Aus Schwefelwasserstoff scheidet die Chlorsäure, unter Bildung von Chlorwasserstoff: Wasser und Schwefel [3]) aus:

$$\underset{\text{Chlorsäure}}{HClO_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3\,H_2S} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{3\,S}$$

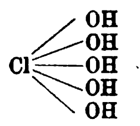
[1]) Siehe Erkl. 1213.
[2]) „ „ 1215.
[3]) „ „ 1216.

Erkl. 1213. Die Chlorsäure ist eine starke, einbasische Säure (sie enthält ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom, siehe Erkl. 1214), in welcher das Chloratom zweifellos, wie in den folgenden Strukturformeln ausgedrückt ist, fünfwertig auftritt:

$$Cl\begin{cases} =O \\ =O \\ -OH \end{cases} \qquad Cl\begin{cases} =O \\ =O \\ -O-K \end{cases}$$

Chlorsäure — Chlorsaures Kalium

Auch nimmt man an, dass die konzentrierte Chlorsäure eine Verbindung $= HClO_3 + 2\,H_2O$ enthält, die als Chlorpentahydrat aufgefasst werden kann, in welchem das Chlor mit dem Hydroxyl fünfwertig verbunden ist:



Erkl. 1214. Die Chlorsäure bildet mit Basen die chlorsauren Salze oder Chlorate. Dieselben werden jedoch nicht direkt, sondern indirekt durch Einleiten von Chlor in heisse Lösungen der Hydroxyde neben Chlormetallen oder Chloriden erhalten:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6\,KOH} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Chlorkalium}}{5\,KCl} + \underset{\text{Chlorsaures Kalium}}{KClO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Erkl. 1215. Befeuchtet man ein Stückchen zusammengefaltetes Filtrierpapier mit konzentrierter Chlorsäure, so wird dasselbe unter prasselndem Geräusch zerstört. War die Chlorsäure stark konzentriert oder hält man das befeuchtete Papier in die Wärme, so entzündet sich dasselbe sofort und verbrennt unter Funkensprühen.

Erkl. 1216. Bei der Einwirkung von konzentrierter Chlorsäure auf Schwefelwasserstoff wird letzterer zu Schwefelsäure oxydiert.

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung der Chlorsäure im allgemeinen.

Frage 439. Was ist über die Verwertung und Entdeckung der Chlorsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Chlorsäure findet eine erwähnenswerte Verwertung nicht und hat nur wissenschaftliches Interesse. Besonders wichtig jedoch sind ihre Salze [1]).

Die freie Chlorsäure wurde zuerst 1814 von *Gay-Lussac* erhalten, während *Berthellot* die Salze bereits 1786 dargestellt hatte.

[1]) Siehe Erkl. 1217.

Erkl. 1217. Ueber die chlorsauren Salze wird in einem späteren Abschnitt ausführlicheres gebracht.

7). Ueber die Ueberchlorsäure.

Formel = $HClO_4$ oder $HOClO_3$. Molekulargewicht = 100,5.

α). Ueber die Darstellung der Ueberchlorsäure im allgemeinen.

Frage 440. Wie kann die Ueberchlorsäure dargestellt werden?

Antwort. Lässt man in der Wärme konzentrierte Schwefelsäure auf überchlorsaures Kalium [1]) einwirken, so bilden sich saures schwefelsaures Kalium und Ueberchlorsäure:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

Ueberchlorsaures Kalium, Schwefelsäure, Saures schwefelsaures Kalium, Ueberchlorsäure.

Da von diesen Umsetzungsprodukten nur die Ueberchlorsäure flüchtig ist, so kann dieselbe wie folgt dargestellt werden [2]):

Man vermische in einer mit Vorlage versehenen Retorte 1 Teil überchlorsaures Kalium mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und destilliere mit Vorsicht aus einem Sand- oder Oelbad bei etwa 140° Cels. Es kondensiert sich dann in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche grösstenteils zu einer kristallinischen, aus Ueberchlorsäuretrihydrat ($HClO_4 + H_2O$) bestehenden Masse erstarrt. Erhitzt man jetzt letztere auf 110°, so destilliert die monohydratische Ueberchlorsäure [3]) von der Formel $HClO_4$ als farblose Flüssigkeit über, während schwerer flüchtiges Ueberchlorsäurepentahydrat ($HClO_4 + 2H_2O$) zurückbleibt.

[1]) Siehe Erkl. 1218.
[2]) „ „ 1219.
[3]) „ „ 1220.

Erkl. 1218. Das überchlorsaure Kalium wird am einfachsten in der Weise dargestellt, dass man reines chlorsaures Kalium, welchem besonders keine organischen Stoffe, wie Papier- und Holzteile etc. beigemengt sind, in einem trockenen Reagensglas oder einem hohen bedeckten Porzellantiegel längere Zeit und so lange, bis eine Gasentwickelung nicht mehr stattfindet, zum Schmelzen (auf ca. 350—400° Celsius) erhitzt und dann nach dem Erkalten durch Auflösen der Salzmasse in heissem Wasser das gebildete, schwer lösliche überchlorsaure Kalium von dem gleichzeitig entstandenen Chlorkalium trennt:

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

Chlorsaures Kalium, Chlorkalium, Ueberchlorsaures Kalium, Sauerstoff.

Man erhält dann aus 125 Gramm chlorsaurem Kalium ein Gemisch von ca. 37 Gramm Chlorkalium und ca. 70 Gramm überchlorsaurem Kalium, aus welchem nach dem Auflösen in ca. 450 Gramm kochendem Wasser beim Abkühlen etwa 60 Gramm reines überchlorsaures Kalium auskristallisieren.

Erkl. 1219. Die Ueberchlorsäure lässt sich auch erhalten durch Zersetzen einer heissen Lösung von überchlorsaurem Kalium mit der entsprechenden Menge Kieselfluorwasserstoffsäure, Abfiltrieren des gebildeten Kieselfluorkaliums und Konzentrieren des Filtrats:

$$2KClO_4 + H_2SiFl_6 = K_2SiFl_6 + 2HClO_4$$

Ueberchlorsaures Kalium, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselfluorkalium, Ueberchlorsäure.

Erkl. 1220. Die monohydrische oder gewöhnliche Ueberchlorsäure führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Perchlorsäure, Hydriumperchlorat, Hydriumchloret, Ueberchlorhydrosäure; latein. = Acidum hyperchloricum; englisch = Perchloric acid; französ. = Acide perchlorique; etc.

β). Ueber die Eigenschaften der Ueberchlorsäure im allgemeinen.

Frage 441. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften der Ueberchlorsäure?

Antwort. Die Ueberchlorsäure oder monohydratische Ueberchlorsäure ($HClO_4$ oder $HO \cdot ClO_3$), welche aus 35,33 % Chlor, 63,68 % Sauerstoff und 0,99 % Wasserstoff besteht [1], ist eine ölähnliche, farblose, stark sauer schmeckende und an der Luft rauchende [2]) Flüssigkeit, welche bei 15,5° ein spezifisches Gewicht von 1,782 hat und bei — 38° noch nicht erstarrt.

Sie erzeugt auf der Haut schmerzhafte Wunden, wirkt energisch oxydierend, explodiert unter Feuerschein bei der Berührung mit leicht brennbaren Stoffen, wie Holzkohle, Papier, Leinwand, Phosphor, Aether [3]) und Alkohol [4]).

Die Ueberchlorsäure zersetzt sich von selbst schon nach wenigen Tagen sogar im Dunkeln und meist unter furchtbar heftiger Explosion mit Feuerschein. Dasselbe findet auch beim Erwärmen auf etwas über ihren Siedepunkt von 110° statt [5]).

Mit wenig Wasser (1 Molekul) bildet die monohydratische Ueberchlorsäure unter starkem Erwärmen und Zischen die Wasserverbindung = $HClO_4 + H_2O$, die sog. trihydratische Ueberchlorsäure:

$$\underset{\text{Monohydratische Ueberchlorsäure}}{HClO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Trihydratische Ueberchlorsäure}}{H_3ClO_5}$$

welche nach dem Erkalten zu grossen, seidenartig glänzenden Nadeln von 1,811 spezifischem Gewicht erstarrt.

Die trihydratische Ueberchlorsäure (H_3ClO_5 oder $HClO_4 + H_2O$) hat ein Molekulargewicht von 118,5 und schmilzt

Erkl. 1221. Das Anhydrid der Ueberchlorsäure: $2\,HClO_4 - H_2O = Cl_2O_7$ ist ebenso wenig wie das der Chlorsäure bekannt.

Erkl. 1222. Der Ueberchlorsäuredampf erscheint in trockener Luft farblos und vollkommen durchsichtig. Die Bildung dichter, weisser Nebel oder starken Rauches beruht auf der Wasserabsorption aus der atmosphärischen Luft (siehe auch Erkl. 1084).

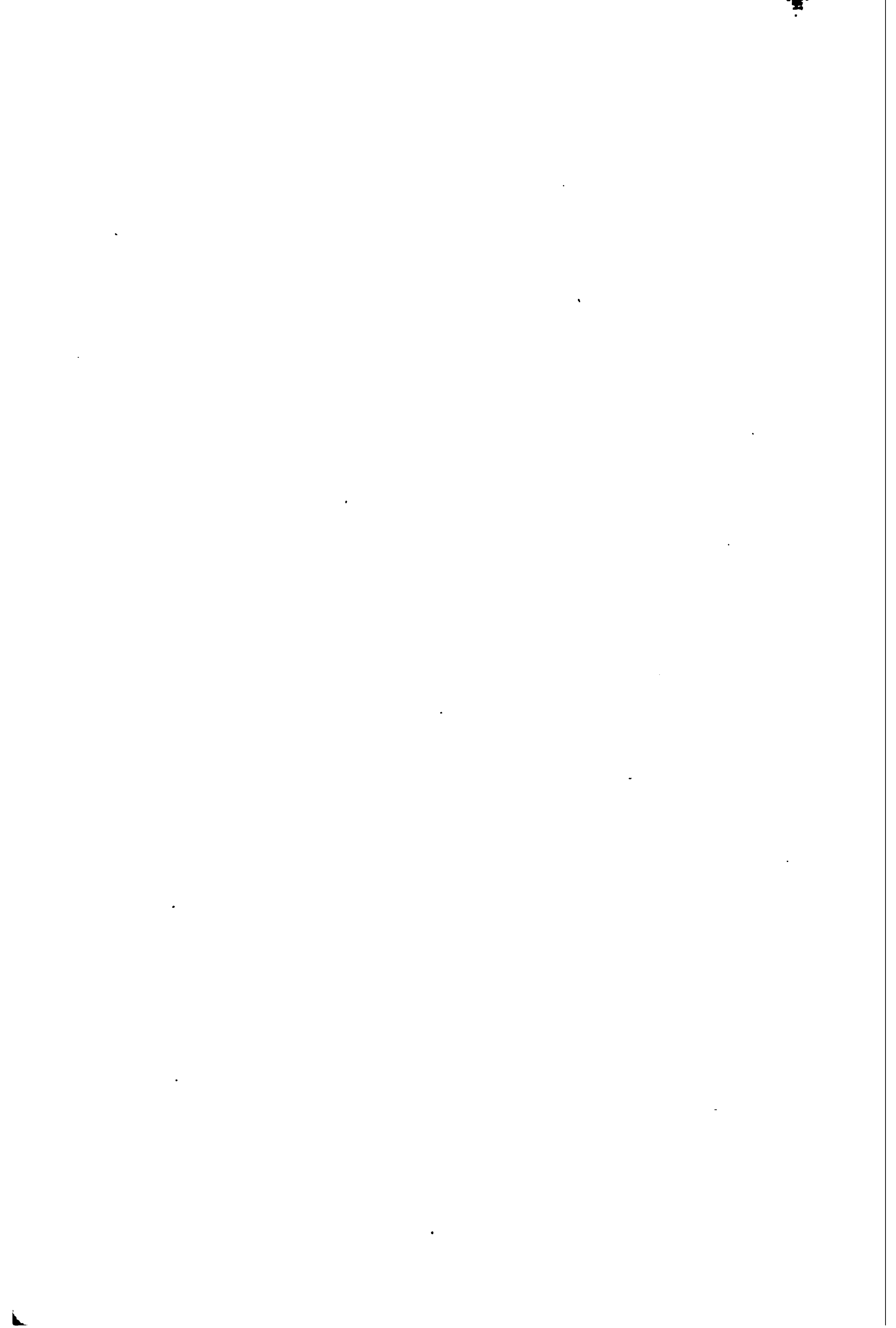
Erkl. 1223. Bringt man 1 Tropfen Ueberchlorsäuremonohydrat mit Holzkohle, Papier, Aether etc. in Berührung, so findet eine explosionsartige Entzündung statt.

Erkl. 1224. Die Auflösung der Chlorsäure in Alkohol vollzieht sich ohne erhebliche Wärmeentwickelung und bei vorsichtigem, allmählichem Vermischen in der Regel auch ohne Explosion.

Erkl. 1225. Die Ueberchlorsäure ($HClO_4$) färbt sich am Licht und beim Erhitzen dunkler. In der Wärme zersetzt sie sich zum Teil schon bei 75°, jedoch ohne zu explodieren.

[1]) Siehe Erkl. 1221.
[2]) „ „ 1222.
[3]) „ „ 1223.
[4]) „ „ 1224.
[5]) „ „ 1225.

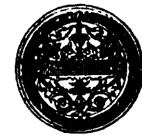
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



407. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 399. — Seite 449—464.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.**

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 399. — Seite 449—464.

Inhalt:

Stuttgart 1888.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

bei 50° zu einer an feuchter Luft rauchenden Flüssigkeit, welche Holz und Papier entzündet. Mit einem Molekul Wasser zusammengebracht, verbindet sie sich mit demselben unter starker Wärmeentwickelung zu Ueberchlorsäurepentahydrat:

$$H_3ClO_5 + H_2O = H_5ClO_6$$

Ueberchlorsäure-trihydrat, Wasser, Ueberchlorsäure-pentahydrat

Die trihydratische Ueberchlorsäure hat eine grössere Beständigkeit und spaltet sich beim Erwärmen auf 110° in Mono- und Pentahydrat, wobei ersteres abdestilliert, während letzteres zurückbleibt:

$$2\,H_3ClO_5 = HClO_4 + H_5ClO_6$$

Ueberchlorsäuretrihydrat, Ueberchlorsäuremonohydrat, Ueberchlorsäurepentahydrat

Die pentahydratische Ueberchlorsäure oder das Ueberchlorsäurepentahydrat ($HClO_4 + 2\,H_2O$ oder H_5ClO_6), welche 72,3 % monohydratische Ueberchlorsäure der Formel $HClO_4$ enthält, hat ein Molekulargewicht von 136,5 und ein spezifisches Gewicht von 1,7. Sie bildet eine dickliche, farblose, hygroskopische und sehr beständige Flüssigkeit, welche bei 203° siedet und sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen lässt. Die pentahydratische Ueberchlorsäure schmeckt stark, jedoch nicht unangenehm sauer, rötet blaues Lackmuspapier, aber ohne es zu bleichen, und wirkt nur noch schwach oxydierend [1]).

Die Ueberchlorsäure und ihre Hydrate bilden mit Basen die überchlorsauren Salze oder sog. Perchlorate [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1226.
[2]) „ „ 1227.

Erkl. 1226. Die Ueberchlorsäure, welche beim Abdampfen von wässeriger Chlorsäure zurückbleibt, wird stets als Pentahydrat der ersteren erhalten.

Erkl. 1227. Sowohl die Ueberchlorsäure als auch ihre Hydrate sind einbasisch, indem in denselben beim Zusammentreffen mit Basen stets nur ein einziges Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt wird (siehe Erkl. 1228).

Erkl. 1228. Das Chlor tritt, wie folgende Formeln erläutern, sowohl in der Ueberchlorsäure als auch in ihren Hydraten, dem Sauerstoff gegenüber zweifellos siebenwertig auf:

$$Cl\left\{\begin{array}{l}=O\\=O\\=O\\-OH\end{array}\right. \qquad Cl\left\{\begin{array}{l}=O\\=O\\-OH\\-OH\\-OH\end{array}\right. \qquad Cl\left\{\begin{array}{l}=O\\-OH\\-OH\\-OH\\-OH\\-OH\end{array}\right.$$

Monohydrat — Trihydrat — Pentahydrat
der Ueberchlorsäure.

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung der Ueberchlorsäure im allgemeinen.

Frage 442. Was ist über die Verwertung und Entdeckung der Ueberchlorsäure im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Die Ueberchlorsäure und ihre Hydrate haben nur wissenschaftliches Interesse und finden in der Technik eine nennenswerte Nutzanwendung nicht [1]). Wichtiger dagegen sind ihre

[1]) Siehe Erkl. 1229.

Erkl. 1229. In neuerer Zeit hat *Fraude* vorgeschlagen, eine wässerige Lösung von Ueberchlorsäure zur Unterscheidung verschiedener Alkaloide von einander anzuwenden. Bei einer

stundenlangen Kochung wird verdünnte Ueberchlorsäure von Atropin, Coffeïn, Coniin, Nikotin, Veratrin, den Alkaloiden des Opiums und der Chinarinde nicht gefärbt, während sie von Aspidospermin fuchsinrot, von Brucin dunkel madeirafarbig und von Strychnin rötlichgelb gefärbt wird.

Erkl. 1230. Der Chemiker *G. S. Sérullas*, geb. zu Pont-Cin, Départ. Ain, ist am 24. Nov. 1832 zu Paris gestorben.

Salze, die sog. Per- oder Hyperchlorate, welche *Sérullas* [1]) 1831 zuerst dargestellt hat, während die Zusammensetzung der Ueberchlorsäure 1815 von *Stadion* entdeckt worden ist.

[1]) Siehe Erkl. 1230.

b). Ueber die Sauerstoffverbindungen oder Oxyde des Broms und ihre Hydrate, die sog. Bromoxysäuren.

Frage 443. Was ist über die Sauerstoffverbindungen des Broms im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1231. Den noch nicht existierenden sog. hypothetischen Anhydriden der bis jetzt bekannten Bromoxysäuren kommen, nachstehenden Gleichungen entsprechend, folgende Formeln zu:

$$2\,HBrO - H_2O = Br_2O$$
Unterbromige Säure — Wasser — Brommonoxyd

$$2\,HBrO_3 - H_2O = Br_2O_5$$
Bromsäure — Wasser — Brompentoxyd

$$2\,HBrO_4 - H_2O = Br_2O_7$$
Ueberbromsäure — Wasser — Bromheptoxyd

Antwort. Brom und Sauerstoff lassen sich nicht direkt, sondern nur bei Gegenwart basischer Oxyde miteinander verbinden.

Von den Bromsauerstoffverbindungen sind nur folgende Bromoxydhydrate oder Bromoxysäuren bekannt, von denen aber die entsprechenden Anhydride [1]) bis jetzt noch nicht erhalten werden konnten:

1). Unterbromige Säure $= HBrO$
2). Bromsäure $= HBrO_3$
3). Ueberbromsäure $= HBrO_4$

welche den entsprechenden Chlorverbindungen sehr ähnlich sind.

[1]) Siehe Erkl. 1231.

1). Ueber die unterbromige Säure.

Formel $= HBrO = Br{-}O{-}H = Br(OH)$.

Frage 444. Was ist über die unterbromige Säure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die unterbromige Säure konnte, ihrer leichten Zersetzbarkeit halber, bis jetzt rein noch nicht dargestellt werden. Sie ist daher in freiem Zustand nur als wässerige Lösung bekannt.

α). Ueber die Darstellung der unterbromigen Säure im allgemeinen.

Frage 445. Wie kann man eine wässerige Lösung unterbromiger Säure darstellen?

Antwort. Bringt man Bromwasser mit Quecksilberoxyd in Berührung, so bilden sich Quecksilberbromid und unterbromige Säure:

Erkl. 1232. Eine salpetersäurehaltige Lösung unterbromiger Säure erhält man auch, wenn man eine kalte Lösung von salpetersaurem Silber mit Bromwasser vermischt. Es vereinigt sich dann das Brom zur Hälfte mit dem Silber zu unlöslichem Bromsilber und zur Hälfte mit Hydroxyl zu unterbromiger Säure, während sich der Wasserstoffrest des zersetzten Wassers mit dem Salpetersäurerest des salpetersauren Silbers zu Salpetersäure vereinigt:

$$AgNO_3 + 2Br + H_2O = AgBr + HNO_3 + HBrO$$

Salpetersaures Silber, Brom, Wasser, Bromsilber, Salpetersäure, Unterbromige Säure

$$2Br_2 + H_2O + HgO = HgBr_2 + 2HBrO$$

Brom, Wasser, Quecksilberoxyd, Quecksilberbromid, Unterbromige Säure

Man kann daher eine wässerige Lösung unterbromiger Säure, analog der unterchlorigen Säure, darstellen, indem man Quecksilberoxyd mit Bromwasser so lange schüttelt, bis die Flüssigkeit nach dem Absetzen nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint, und dann letztere von dem unlöslichen Quecksilberbromid und überschüssigen Quecksilberoxyd abfiltriert [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1232.

β). Ueber die Eigenschaften der unterbromigen Säure im allgemeinen.

Frage 446. Wodurch charakterisiert sich die unterbromige Säure im allgemeinen?

Antwort. Die unterbromige Säure [1]) stellt in konzentriertem Zustand eine saure, strohgelbe Flüssigkeit dar, welche im luftverdünnten Raum unzersetzt überdestilliert werden kann.

Sie wirkt energisch oxydierend und bleichend und zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von freiem Sauerstoff in Brom und Wasser:

$$4HBrO = 2Br_2 + 2H_2O + O_2$$

Unterbromige Säure, Brom, Wasser, Sauerstoff

Mit Basen bildet die unterbromige Säure die unterbromigsauren Salze oder sog. Hypobromide [2]), welche aber schwierig rein zu erhalten sind:

$$HBrO + KOH = KBrO + H_2O$$

Unterbromige Säure, Kaliumhydroxyd, Unterbromigsaures Kalium, Wasser

Erkl. 1233. Die unterbromige Säure (HBrO) hat nur ein wissenschaftliches Interesse und ist erst in neuerer Zeit genauer studiert.

Erkl. 1234. Die Hypobromide entstehen auch, wenn man Brom oder Bromwasser mit einer kalten Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd vermischt:

$$Br_2 + 2KOH = KBrO + KBr + H_2O$$

Brom, Kaliumhydroxyd, Unterbromigsaures Kalium, Bromkalium, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1233.
[2]) „ „ 1234.

---

2). Ueber die Bromsäure.

Formel = $HBrO_3$ oder $HOBrO_2$. Molekulargewicht = 129.

Frage 447. Was ist über die Bromsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die freie Bromsäure [1]) ist nur als wässerige Lösung bekannt, in-

[1]) Siehe Erkl. 1235.

Erkl. 1235. Die Bromsäure führt in fremden Sprachen hauptsächlich die folgenden Bezeichnungen: lateinisch = Acidum bromicum; englisch = Bromic acid; französisch = Acide bromique; etc.

dem sie in vollkommen konzentriertem Zustand nicht zu existieren vermag und sich beim Versuch der vollständigen Entwässerung bald in Brom, Wasser und Sauerstoff zersetzt.

α). Ueber die Darstellung der Bromsäure im allgemeinen.

Frage 448. Wie kann die Bromsäure dargestellt werden?

Antwort. Die Bromsäure kann sowohl

1). analog der Chlorsäure durch Ausscheiden aus ihren Verbindungen, als auch

2). durch direkte Oxydation von unter Wasser befindlichem Brom dargestellt werden.

1). Zersetzt. man konzentrierte Lösungen a) von bromsaurem Baryum mit Schwefelsäure oder b) von bromsaurem Kalium[1]) mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so scheidet sich a) schwefelsaures Baryum, bezw. b) Kieselfluorkalium in Form unlöslicher Niederschläge aus und kann abfiltriert werden, während Bromsäure in Lösung bleibt[2]):

a). $$\underset{\text{Bromsaures Baryum}}{Ba(BrO_3)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Baryum}}{BaSO_4} + \underset{\text{Bromsäure}}{2\,HBrO_3}$$

b). $$\underset{\text{Bromsaures Kalium}}{2\,KBrO_3} + \underset{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure}}{H_2SiFl_6} = \underset{\text{Kieselfluorkalium}}{K_2SiFl_6} + \underset{\text{Bromsäure}}{2\,HBrO_3}$$

2). Lässt man a) Chlor, b) Chlormonoxyd, Chlortrioxyd oder Chlortetroxyd, und c) Chlorsäure auf unter Wasser befindliches Brom einwirken, so entstehen Bromsäure und Chlorwasserstoff oder Bromsäure und freies Chlor:

a). $$\underset{\text{Chlor}}{5\,Cl_2} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} = \underset{\text{Bromsäure}}{2\,HBrO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10\,HCl}$$

Erkl. 1236. Bringt man Brom in eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd, so bilden sich bromsaures Kalium, Bromkalium und Wasser:

$$\underset{\text{Brom}}{3\,Br_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6\,KOH} = \underset{\text{Bromsaures Kalium}}{KBrO_3} + \underset{\text{Bromkalium}}{5\,KBr} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Ueberlässt man dann die Lösung der Verdampfung, so kristallisiert das bromsaure Kalium, weil schwerer löslich, zuerst aus.

Wird Brom in eine konzentrierte Lösung von chlorsaurem Kalium eingetragen, so entsteht bromsaures Kalium und freies Chlor entweicht:

$$\underset{\text{Chlorsaures Kalium}}{2\,KClO_3} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} = \underset{\text{Bromsaures Kalium}}{2\,KBrO_3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Erkl. 1237. Bringt man bromsaures Silber, Wasser und Brom miteinander in Berührung, so entstehen Bromsäure und Bromsilber:

$$\underset{\text{Bromsaures Silber}}{5\,AgBrO_3} + \underset{\text{Brom}}{3\,Br_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Bromsäure}}{6\,HBrO_3} + \underset{\text{Bromsilber}}{5\,AgBr}$$

---

[1]) Siehe Erkl. 1236.
[2]) „ „ 1237.

b). $5\,Cl_2O + Br_2 + H_2O = 2\,HBrO_3 + 5\,Cl_2$
Chlormonoxyd, Brom, Wasser, Bromsäure, Chlor

c). $2\,HClO_3 + Br_2 = 2\,HBrO_3 + Cl_2$
Chlorsäure, Brom, Bromsäure, Chlor

β). Ueber die Eigenschaften der Bromsäure im allgemeinen.

Frage 449. Welche Eigenschaften zeigt die Bromsäure im allgemeinen?

Antwort. Die Bromsäure ($HBrO_3$), welche aus 62,02 % Brom, 37,21 % Sauerstoff und 0,77 % Wasserstoff zusammengesetzt ist, bildet im konzentrierten Zustand eine sirupdicke Flüssigkeit, welche in vielen Eigenschaften mit der Chlorsäure übereinstimmt.

Sie ist farblos, schmeckt stark sauer, riecht nur schwach bromähnlich, wirkt kräftig oxydierend und bleicht Lackmusfarbstoff.

Die Bromsäure zersetzt sich beim Erwärmen über 100° in Brom, Wasser und Sauerstoff:

$$4\,HBrO_3 = 2\,Br_2 + 2\,H_2O + 5\,O_2$$
Bromsäure, Brom, Wasser, Sauerstoff

sowie bei der Berührung mit oxydierbaren Körpern.

Sie bildet mit Bromwasserstoff: Wasser und Brom, mit Schwefelwasserstoff: Brom, Wasser und Schwefel, und mit Schwefligsäureanhydrid: Brom und Schwefelsäure[1]).

Die Bromsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze, die sog. Bromate, neben Brommetallen oder Bromiden beim Eintragen von Brom in die Hydroxydlösungen der Alkalimetalle[2]) gebildet werden.

[1]) Siehe Erkl. 1238.
[2]) „ „ 1239.

Erkl. 1238. Der chemische Vorgang, welcher bei der Umsetzung von Brom a) mit Bromwasserstoff, b) mit Schwefelwasserstoff und c) mit Schwefligsäureanhydrid stattfindet, wird durch folgende Gleichungen erläutert:

a). $HBrO_3 + 5\,HBr = 3\,H_2O + 3\,Br_2$
Bromsäure, Bromwasserstoff, Wasser, Brom

b). $4\,HBrO_3 + 10\,H_2S = 2\,Br_2 + 12\,H_2O + 5\,S_2$
Bromsäure, Schwefelwasserstoff, Brom, Wasser, Schwefel

c). $2\,HBrO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = Br_2 + 5\,H_2SO_4$
Bromsäure, Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Brom, Schwefelsäure

Erkl. 1239. Eine Verbindung der Bromsäure mit Schwermetallen entsteht, wenn man bromsaure Alkalimetalle auf Salze der Schwermetalle einwirken lässt. Vermischt man daher Lösungen von bromsaurem Natrium und salpetersaurem Silber miteinander, so fällt schwerlösliches bromsaures Silber aus und salpetersaures Natrium geht in Lösung:

$NaBrO_3 + AgNO_3 = AgBrO_3 + NaNO_3$
Bromsaures Natrium, Salpetersaures Silber, Bromsaures Silber, Salpetersaures Natrium

---

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung der Bromsäure im allgemeinen.

Frage 450. Was ist von der Verwertung und Entdeckung der Bromsäure im allgemeinen erwähnenswert?

Antwort. In freiem Zustand findet die Bromsäure ($HBrO_3$) wenig Verwendung. Mehr, jedoch auch nur in ver-

hältnismässig geringen Mengen werden die bromsauren Salze oder sog. Bromate verwertet.

Von der Entdeckung der Bromsäure ist im allgemeinen zu erwähnen, dass sie von *Balard* zuerst erhalten worden ist.

3). Ueber die Ueberbromsäure im allgemeinen.

Formel = $HBrO_4$.

Frage 451. Was ist über die Ueberbromsäure im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1240. Die Ueberbromsäure ($HBrO_4$) führt in fremden Sprachen unter andern folgende Namen: lateinisch = Acidum hyperbromicum; englisch = Hyperbromic acid, Perbromic acid; französ. = Acide perbromique; etc.

Erkl. 1241. Fasst man die wässerige Ueberchlorsäure als Pentahydrat auf, so kann man annehmen, dass die Bildung von wässeriger Ueberbromsäure, bezw. deren Pentahydrat, aus Brom und wässeriger Ueberchlorsäure, bezw. Ueberchlorsäurepentahydrat, entsprechend folgender Umsetzungsgleichung stattfindet:

$$\underset{\text{Ueberchlorsäurepentahydrat}}{2\,H_5ClO_6 \text{ oder } 2\,HClO_4 + 4\,H_2O} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} = \underset{\text{Ueberbromsäurepentahydrat}}{2\,H_5BrO_6 \text{ oder } 2\,HBrO_4 + 4\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Antwort. Die Ueberbromsäure [$HBrO_4$] [1]), welche bisher wenig untersucht worden ist, entsteht bei der Einwirkung von wässeriger Ueberchlorsäure auf Brom [2]):

$$\underset{\text{Ueberchlorsäure}}{2\,HClO_4} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} = \underset{\text{Ueberbromsäure}}{2\,HBrO_4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Sie lässt sich bei gelinder Wärme zu einer sirupdicken, sauren Flüssigkeit konzentrieren, welche etwa einem Ueberbromsäurepentahydrat der Formel = $HBrO_4 + 2\,H_2O$ oder H_5BrO_6 entspricht.

Die Ueberbromsäure ist sehr beständig, wird von Chlorwasserstoff, schwefliger Säure und von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt und bildet, ähnlich wie die Ueberchlorsäure, mit Baryum, Kalium, Blei, Silber etc. schwerlösliche Salze, von denen das Silbersalz aus siedend heissen Lösungen in Form seidenglänzender Nadeln kristallisiert.

[1]) Siehe Erkl. 1240.
[2]) „ „ 1241.

c). Ueber die Sauerstoffverbindungen oder Oxyde des Jods und ihre Hydrate, die sog. Jodoxysäuren.

Frage 452. Was ist über die Sauerstoffverbindungen des Jods im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1242. Eine den Chlor- und Bromverbindungen entsprechende unterjodige Säure = HOJ existiert bis jetzt noch nicht. Löst man zwar in verdünnter kalter Kaliumhydroxydlösung Jod, so erhält man eine Flüssigkeit, welche

Antwort. Von den Sauerstoffverbindungen des Jods, welche ebenfalls nur indirekt gebildet werden können und im allgemeinen den entsprechenden Chlorverbindungen sehr ähneln, sind folgende mehr oder weniger näher bekannt [1]):

[1]) Siehe Erkl. 1242.

kein freies Jod mehr enthält und eine kurze Zeit auf organische Farbstoffe bleichend wirkt. Letztere Eigenschaft verliert sich jedoch bald und die Flüssigkeit enthält dann Jodkalium und jodsaures Kalium, so dass man den nachstehenden Gleichungen gemäss eine Bildung von bei gewöhnlicher Temperatur rasch zerfallendem unterjodigsaurem Kalium annehmen könnte:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Jod}}{J_2} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Unterjodigsaures Kalium}}{KOJ}$$

$$\underset{\text{Unterjodigsaures Kalium}}{3\,KOJ} = \underset{\text{Jodkalium}}{2\,KJ} + \underset{\text{Jodsaures Kalium}}{KJO_3}$$

1). Jodtetroxyd oder Unterjodsäureanhydrid $= J_2O_4$;
2). Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid $= J_2O_5$;
3). Jodsäure $= HJO_3$;
4). Ueberjodsäure $= HJO_4$.

1). Ueber das Jodtetroxyd im allgemeinen.

Formel $= JO_2$ oder J_2O_4.

Frage 453. Was ist von dem Jodtetroxyd im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Das Jodtetroxyd [JO_2 oder J_2O_4] [1]), von welchem ein Hydrat nicht bekannt ist, wird erhalten, wenn man die durch Zerreiben von Jod mit höchst konzentrierter Salpetersäure gebildete Nitrojodsäure (J_2NO_6) der allmählichen Selbstzersetzung überlässt.

Das Jodtetroxyd bildet ein amorphes schwefelgelbes Pulver, welches sich weder in Wasser noch in Weingeist löst und sich am Licht und in der Luft nicht verändert. Beim Erhitzen auf 170° zerfällt es in Jod und Jodpentoxyd, wovon ersteres entweicht [2]):

$$\underset{\text{Jodtetroxyd}}{5\,J_2O_4} = \underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Jodpentoxyd}}{4\,J_2O_5}$$

[1]) Siehe Erkl. 1243.
[2]) „ „ 1244.

Erkl. 1243. Das Jodtetroxyd führt auch noch die Bezeichnungen: Joddioxyd, Unterjodsäureanhydrid und Unterjodsäure etc.

Erkl. 1244. Das Jodtetroxyd hat nur eine rein wissenschaftliche Bedeutung. Es bildet mit andern Körpern noch mehrere, vielfach zusammengesetzte (komplizierte), aber noch wenig untersuchte Verbindungen.

2). Ueber das Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid.

Formel $= J_2O_5$ oder $\begin{matrix} J{-}O{-}O \\ J{-}O{-}O \end{matrix}\!>\!O$ oder $\left.\begin{matrix} JO_2 \\ JO_2 \end{matrix}\right\}O$. Molekulargewicht = 233.

α). Ueber die Darstellung des Jodpentoxyds im allgemeinen.

Frage 454. Wie wird das Jodpentoxyd erhalten?

Antwort. Das Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid wird erhalten, wenn man Jodsäure auf 170—180° Cels., bezw. so

Erkl. 1245. Die Abspaltung eines Molekuls wasserbildender Elemente aus je 2 Molekulen Jodsäure, bezw. das Entweichen von Wasserdampf aus der letzteren, beginnt bereits bei 130°:

$$\underset{\text{Jodsäure}}{2\,HJO_3} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Jodsäureanhydrid oder Jodpentoxyd}}{J_2O_5}$$

lange erhitzt, bis Joddampfentwickelung eintritt. Es zerfallen dann je 2 Molekule Jodsäure in 1 Molekul Jodpentoxyd und 1 Molekul Wasser, wovon letzteres als Dampf entweicht [1]) und Jodpentoxyd zurückbleibt:

$$\underset{\text{Jodsäure}}{2\,HJO_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Jodpentoxyd}}{J_2O_5}$$

[1]) Siehe Erkl. 1245.

β). Ueber die Eigenschaften des Jodpentoxyds im allgemeinen.

Frage 455. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Jodpentoxyds im allgemeinen?

Antwort. Das Jodpentoxyd (J_2O_5) ist ein weisses kristallinisches und sauer schmeckendes Pulver von schwach jodähnlichem Geruch und 4,7987 spezif. Gewicht. Es schmilzt bei 300° unter teilweisem Zerfall und zersetzt sich, wenn es weiter erhitzt wird, vollständig in Joddampf und Sauerstoffgas [1]):

$$\underset{\text{Jodpentoxyd}}{2\,J_2O_5} = \underset{\text{Jod}}{2\,J_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{5\,O_2}$$

Mit trockenem Chlorwasserstoffgas bildet das Jodpentoxyd unter starker Wärmeentwickelung Wasser, Chlor und Jodtrichlorür:

$$\underset{\text{Jodpentoxyd}}{J_2O_5} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10\,HCl} = \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{Jodtrichlorür}}{2\,JCl_3}$$

Das Jodpentoxyd, welches sich in Wasser zu Jodsäure löst:

$$\underset{\text{Jodpentoxyd}}{J_2O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Jodsäure}}{2\,HJO_3}$$

wirkt auf viele Körper, wie Wasserstoff [2]), Schwefligsäureanhydrid [3]), Schwefelwasserstoff [4]), Kohlenoxydgas [5]) etc., energisch oxydierend und wird dabei vollständig zu Jod reduziert. Seine Mischungen mit

Erkl. 1246. Erhitzt man in einem trockenen Probierröhrchen etwas Jodpentoxyd, so entwickelt sich violetter Joddampf und ein in das Reagensglas gereichter glimmender Holzspan zeigt durch intensiveres Glühen die Anwesenheit von Sauerstoff an.

Erkl. 1247. Wird Wasserstoff über erwärmtes Jodpentoxyd geleitet, so reduziert sich letzteres sehr schnell unter Bildung von Wasser zu Jod:

$$\underset{\text{Wasserstoff}}{5\,H_2} + \underset{\text{Jodpentoxyd}}{J_2O_5} = \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

Erkl 1248. Lässt man Schwefligsäureanhydrid auf gelinde erwärmtes Jodpentoxyd einwirken, so wird ersteres zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert und Jod wird frei:

$$\underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{5\,SO_2} + \underset{\text{Jodpentoxyd}}{J_2O_5} = \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid}}{5\,SO_3} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

Erkl. 1249. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff über Jodpentoxyd, so vollzieht sich die gegenseitige Reduktion beider Körper unter Lichtentwickelung entsprechend folgender Umsetzungsgleichung:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{10\,H_2S} + \underset{\text{Jodpentoxyd}}{2\,J_2O_5} = \underset{\text{Wasser}}{10\,H_2O} + \underset{\text{Jod}}{2\,J_2} + \underset{\text{Schwefel}}{5\,S_2}$$

Erkl. 1250. Geht ein Strom von Kohlenoxyd über gelinde erwärmtes Jodpentoxyd, so findet, wie die folgende Gleichung erkennen lässt, eine Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäureanhydrid, bezw. eine Reduktion des Jodpentoxyds zu Jod statt:

[1]) Siehe Erkl. 1246.
[2]) „ „ 1247.
[3]) „ „ 1248.
[4]) „ „ 1249.
[5]) „ „ 1250.

$$5\,CO + J_2O_5 = 5\,CO_2 + J_2$$

Kohlenoxyd, Jodpentoxyd, Kohlensäureanhydrid, Jod

Erkl. 1251. Bringt man ein trockenes inniges Gemisch von gleichen Teilen Jodpentoxyd und Holzkohlenpulver in ein Reagensröhrchen und erhitzt dann dasselbe, so verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff des Jodpentoxyds zu Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid und gerät in schwaches Glühen, während alles Jod als violetter Dampf entweicht.

Mischt man aber eine Messerspitze voll feines Jodpentoxydpulver mit gleichviel Schwefel- oder Zuckerpulver, so findet die Zersetzung unter Verpuffen und lebhafter Feuererscheinung statt.

brennbaren Körpern und feinzerteilten, leicht oxydierbaren Metallen entzünden sich beim Erwärmen und verbrennen unter Verpuffung [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1251.

γ). Ueber die Verwertung des Jodpentoxyds im allgemeinen.

Frage 456. Was ist über die Verwertung des Jodpentoxyds im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Jodpentoxyd (J_2O_5) hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung und findet in der Technik eine nennenswerte Nutzanwendung nicht.

3). Ueber die Jodsäure.

Formel = HJO_3 oder $JO_2(OH)$. Molekulargewicht = 176.

α). Ueber die Darstellung der Jodsäure im allgemeinen.

Frage 457. Wie kann die Jodsäure dargestellt werden?

Antwort. 1). Kocht man Jod mit konzentrierter Salpetersäure, so bildet sich Jodsäure [1]), Wasser und Stickstoffdioxyd [2]):

$$3\,J_2 + 10\,HNO_3 = 6\,HJO_3 + 2\,H_2O + 10\,NO$$

Jod, Salpetersäure, Jodsäure, Wasser, Stickstoffdioxyd

2). Versetzt man eine warme Lösung von chlorsaurem Kalium mit feinzerriebenem Jod und einigen Tropfen Salpetersäure, so entsteht jodsaures Kalium [3]) und Chlor entweicht:

$$2\,KClO_3 + J_2 = 2\,KJO_3 + Cl_2$$

Chlorsaures Kalium, Jod, Jodsaures Kalium, Chlor

Erkl. 1252. Die Jodsäure führt in fremden Sprachen unter andern folgende Bezeichnungen: lateinisch = Acidum jodicum; englisch = Jodic acid; französisch = Acide jodique; etc.

Erkl. 1253. Bei der Oxydation von Jod zu Jodsäure mittels Salpetersäure bildet sich farbloses Stickstoffdioxyd (NO). Da aber letzteres an der atmosphärischen Luft sofort Sauerstoff aufnimmt und in Stickstofftetroxyd übergeht, so sieht man bei der Darstellung von Jodsäure aus Jod und Salpetersäure braune Dämpfe von Stickstofftetroxyd entweichen:

$$10\,NO + 5\,O_2 = 10\,NO_2$$

Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd, Sauerstoff, Stickstofftetroxyd oder Untersalpetersäure

[1]) Siehe Erkl. 1252.
[2]) „ „ 1253.
[3]) „ „ 1254.

Vermischt man nun eine Lösung von jodsaurem Kalium mit reiner heisser Chlorbaryumlösung, so erhält man jodsaures Baryum und Chlorkalium, von welchem ersteres als schwer löslich ausfällt, während letzteres gelöst bleibt:

$$2\,KJO_3 + BaCl_2 = Ba(JO_3)_2 + 2\,KCl$$

Jodsaures Kalium, Chlorbaryum, Jodsaures Baryum, Chlorkalium

Zersetzt man dann das so erhaltene jodsaure Baryum mit warmer verdünnter Schwefelsäure, so wird Jodsäure frei und geht in Lösung, während schwer lösliches, schwefelsaures Baryum zurückbleibt.

Konzentriert man jetzt das Filtrat durch Eindampfen, so scheidet sich die Jodsäure beim Erkalten kristallinisch aus:

$$Ba(JO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HJO_3$$

Jodsaures Baryum, Schwefelsäure, Schwefelsaures Baryum, Jodsäure

3). Leitet man Chlor in Wasser, in welchem feinzerriebenes Jod suspendiert ist, so entstehen Chlorwasserstoff und Jodsäure:

$$5\,Cl_2 + J_2 + 6\,H_2O = 10\,HCl + 2\,HJO_3$$

Chlor, Jod, Wasser, Chlorwasserstoff, Jodsäure

4). Löst man Jod in einer kochend heissen Barythydratlösung, so scheidet sich jodsaures Baryum $[Ba(JO_3)_2]$ aus, welches abfiltriert und dann mittels Schwefelsäure in freie Jodsäure und schwefelsaures Baryum zersetzt werden kann, während Jodbaryum (BaJ_2) gelöst bleibt[1]):

$$6\,Ba(OH)_2 + 6\,J_2 = 5\,BaJ_2 + Ba(JO_3)_2 + 6\,H_2O$$

Baryumhydrat, Jod, Jodbaryum, Jodsaures Baryum, Wasser

Die Jodsäure kann daher unter andern vorteilhaft wie folgt dargestellt werden[2]):

a). Man erwärmt 8 Teile Jod und 7,5 Teile chlorsaures Kalium mit 40 Teilen Wasser und $^1/_2$ Teil konzentrierter Salpetersäure, bis sich Chlor entwickelt. Ist

Erkl. 1254. Der Bildung von Jodsäure, bezw. von jodsaurem Kalium durch Oxydation von Jod mittels Salpetersäure und chlorsauren Kaliums kann man folgende chemische Reaktionen zu Grunde legen:

a) Die Salpetersäure leitet den chemischen Prozess ein, indem sie zunächst aus einem Teil chlorsauren Kaliums etwas Chlorsäure frei macht, welche b) sich sofort mit Jod zu Chlor und Jodsäure umsetzt. Letztere wirkt dann wieder c) zersetzend auf chlorsaures Kalium, so dass abermals Chlorsäure zur Abscheidung kommt u. s. w., bis dass in lebhaftem Prozess schliesslich alles chlorsaure Kalium in jodsaures Kalium verwandelt ist:

a). $$HNO_3 + KClO_3 = KNO_3 + HClO_3$$

Salpetersäure, Chlorsaures Kalium, Salpetersaures Kalium, Chlorsäure

b). $$2\,HClO_3 + J_2 = Cl_2 + 2\,HJO_3$$

Chlorsäure, Jod, Chlor, Jodsäure

c). $$HJO_3 + KClO_3 = KJO_3 + HClO_3$$

Jodsäure, Chlorsaures Kalium, Jodsaures Kalium, Chlorsäure

Erkl. 1255. Wirkt Chlor in Gegenwart von Wasser auf Jodbaryum (BaJ_2), so geht letzteres in jodsaures Baryum $[Ba(JO_3)_2]$ über:

$$BaJ_2 + 6\,Cl_2 + 6\,H_2O = Ba(JO_3)_2 + 12\,HCl$$

Jodbaryum, Chlor, Wasser, Jodsaures Baryum, Chlorwasserstoff

Leitet man daher in die vom jodsauren Baryum abfiltrierte Jodbaryumlösung so lange Chlor, als noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man das ursprünglich angewendete Jod fast sämtlich als jodsaures Baryum.

[1]) Siehe Erkl. 1255.
[2]) „ „ 1256.

Erkl. 1256. Ganz reine Jodsäure erhält man am bequemsten, wenn man zu in Wasser suspendiertem, feinzerriebenem Jod allmählich so viel gepulvertes jodsaures Silber fügt, bis alles Jod oxydiert ist, bezw. die über dem pulverigen Gemenge stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Es setzen sich dann Jod und jodsaures Silber in Jodsilber und freie Jodsäure um:

$$\underset{\text{Jodsaures Silber}}{5\,Ag_2(JO_3)_2} + \underset{\text{Jod}}{6\,J_2} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} = \underset{\text{Jodsilber}}{5\,Ag_2J_2} + \underset{\text{Jodsäure}}{12\,HJO_3}$$

Da nun sowohl das angewendete jodsaure Silber als auch das zur Bildung kommende Jodsilber in Wasser unlöslich ist, so enthält die Lösung vollkommen reine Jodsäure, welche sich nach dem Eindampfen kristallinisch ausscheidet.

Erkl. 1257. Die Jodsäure kristallisiert besonders leicht und gut, wenn ihre Lösung etwas überschüssige Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält. Die so gewonnene Jodsäure ist dann aber stets durch kleine Mengen Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalium- und Baryumsalze verunreinigt.

dann alles Jod oxydiert, so versetze man die noch warme Flüssigkeit so lange mit Chlorbaryumlösung, als noch ein Niederschlag von jodsaurem Baryum entsteht. Hierauf wasche man den auf einem Filter gesammelten Niederschlag mit kaltem Wasser aus, zersetze ihn mit verdünnter Schwefelsäure und filtriere dann die so erhaltene Jodsäurelösung vom unlöslichen schwefelsauren Baryt ab. Dampft man jetzt das Filtrat bis zur Sirupdicke ein, so scheidet sich die Jodsäure, besonders wenn die Konzentrierung schliesslich bei 50—60° fortgesetzt wird, in Form grosser, glasglänzender Kristalle aus.

b). Man löst 2 Teile Baryumhydrat in 4 Teilen Wasser, erhitzt die Lösung zum Kochen und trägt in dieselbe allmählich 3 Teile zerriebenes Jod ein. Es scheidet sich dann jodsaures Baryum ab, während Jodbaryum in Lösung geht und abfiltriert oder durch eingeleitetes Chlor ebenfalls in jodsaures Baryum übergeführt wird.

Zersetzt man dann das so gewonnene jodsaure Baryum mit verdünnter Schwefelsäure und dampft die vom schwefelsauren Baryt abfiltrierte Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad und dann im Vacuum ein, so erhält man die Jodsäure kristallisiert [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1257.

β). Ueber die Eigenschaften der Jodsäure im allgemeinen.

Frage 458. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften der Jodsäure?

Antwort. Die Jodsäure (HJO_3), welche aus 72,16 % Jod, 27,27 % Sauerstoff und 0,57 % Wasserstoff besteht, stellt in der Regel weisse harte Kristalle dar von schwach jodähnlichem Geruch und scharf saurem, herbem Geschmack.

Sie hat ein spezifisches Gewicht von 4,629 bei 0°, löst sich leicht in Wasser, wirkt auf blauen Lackmusfarbstoff erst rötend und dann bleichend und oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Körper, wie Phosphor, Morphium, Jodwasserstoff etc.:

Erkl. 1258. Lässt man a) Schwefligsäureanhydrid (SO_2) oder b) Schwefelwasserstoff (H_2S) auf Jodsäure im Ueberschuss einwirken, so verschwindet das anfänglich ausgeschiedene Jod wieder und zwar unter Bildung von Jodwasserstoff:

a). $2\,HJO_3 + 4\,H_2O + 5\,SO_2 = 5\,H_2SO_4 + J_2$
Jodsäure, Wasser, Schwefligsäureanhydrid, Schwefelsäure, Jod

$J_2 + SO_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$
Jod, Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Schwefelsäure, Jodwasserstoff

b). $4\,HJO_3 + 10\,H_2S = 12\,H_2O + 2\,J_2 + 5\,S_2$
Jodsäure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Jod, Schwefel

$2\,J_2 + 2\,H_2S = 4\,HJ + S_2$
Jod, Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefel

$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$
Jodsäure, Jodwasserstoff, Wasser, Jod

Beim Erhitzen über 170—180°, wo die Jodsäure Jodpentoxyd und Wasser bildet, zersetzt sie sich in Wasser, Jod und Sauerstoff:

$4\,HJO_3 = 2\,H_2O + 2\,J_2 + 5\,O_2$
Jodsäure, Wasser, Jod, Sauerstoff

Die Jodsäure wird von stark reduzierend wirkenden Körpern, wie Schwefligsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, schwefelsaurem Eisenoxydul etc. unter Ausscheidung von freiem Jod zersetzt [1].

Mit Metallen bildet sie jodsaure Salze, sog. Jodate.

[1]) Siehe Erkl. 1258.

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung der Jodsäure im allgemeinen.

Frage 459. Was ist über die Verwertung und Entdeckung der Jodsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Jodsäure (HJO_3) wird hauptsächlich zu wissenschaftlichen und zwar besonders zu analytischen Zwecken benutzt. Auch in der Medizin wird die Jodsäure hie und da innerlich und äusserlich angewendet.

Die freie Jodsäure wurde 1813 zuerst von *Gay-Lussac* entdeckt [1].

Erkl. 1259. Die Kaliumverbindung der Jodsäure, d. i. jodsaures Kalium, hatte *Davy* 1813 hergestellt, und zwar bereits vor der Entdeckung der freien Jodsäure durch *Gay-Lussac.*

[1]) Siehe Erkl. 1259.

---

4). Ueber die Ueberjodsäure.

Formel $= HJO_4 + 2\,H_2O$ oder H_5JO_6.

Frage 460. Was ist über die Ueberjodsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Ueberjodsäure [1]) ist eine Säure, welche ein- und mehrbasisch [2]) aufzutreten vermag und in der das Element Jod siebenwertig wirkt.

Man unterscheidet daher hauptsächlich:

1). eine Meta-,
2). eine Meso- und
3). eine Orthohyperjodsäure:

Erkl. 1260. Die Ueberjodsäure wird auch Perjodsäure und die überjodsauren Salze Perjodate genannt.

Erkl. 1261. Die Basizität einer Säure: Eine Säure ist einbasisch, wenn sie 1 Atom, zwei- oder mehrbasisch, wenn sie 2 oder mehr Atome Wasserstoff enthält, die bei der Salzbildung

[1]) Siehe Erkl. 1260.
[2]) „ „ 1261.

durch eine entsprechende Anzahl Metallatome vertreten werden können. So ist z. B. die Schwefelsäure (H_2SO_4) zweibasisch, denn sie enthält 2 durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Sie kann daher auch zwei verschiedene Salze bilden, indem in ihr entweder nur 1 Wasserstoffatom durch 1 einwertiges Metallatom oder 2 Wasserstoffatome durch 2 einwertige oder 1 zweiwertiges Metallatom ersetzt werden können:

H_2SO_4 = Schwefelsäure,

$NaHSO_4$ = Saures schwefelsaures Natrium,

Na_2SO_4 = Neutrales oder einfach schwefelsaures Natrium,

$BaSO_4$ = Schwefelsaures Baryum etc.

Erkl. 1262. Ein Anhydrid der einbasischen Ueberjodsäure, welchem, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$2\,HJO_4 - H_2O = J_2O_7$$

die Formel J_2O_7 zukommen müsste, ist bis jetzt sicher noch nicht erhalten worden.

Erkl. 1263. Ausser den Verbindungen der Ortho-, Meso- und Metahyperjodsäure sind auch noch Salze von Polyhyperjodsäuren bekannt.

Auch in den Polyhyperjodsäuren ist das Jodatom mit 7 Sauerstoffvalenzen verbunden. So entspricht z. B. die sog. Dihyperjodsäure der Formel:

$$J\begin{cases}=O \\ -O- \\ -OH \\ -OH \\ -OH \\ -OH\end{cases}\begin{matrix}O= \\ \\ HO- \\ HO- \\ HO- \\ HO-\end{matrix}\Big\} J$$

Dihyperjodsäure

Meta-	Meso- Hyperjodsäure	Ortho-
$J\begin{cases}=O\\=O\\=O\\-OH\end{cases}$	$J\begin{cases}=O\\=O\\-OH\\-OH\\-OH\end{cases}$	$J\begin{cases}=O\\-OH\\-OH\\-OH\\-OH\\-OH\end{cases}$
einbasische	dreibasische Ueberjodsäure,	fünfbasische

welche, den nachstehenden Gleichungen entsprechend, als Hydrate eines Molekuls des hypothetischen [1]) Ueberjodsäureanhydrids (J_2O_7) und 1, bezw. 3, bezw. 5 Molekulen Wasser aufgefasst werden können:

$$\underset{\text{Ueberjodsäureanhydrid}}{J_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{1 basische Ueberjodsäure}}{2\,[JO_3(OH)]}$$

$$\underset{\text{Ueberjodsäureanhydrid}}{J_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{3 basische Ueberjodsäure}}{2\,[JO_2(OH)_3]}$$

$$\underset{\text{Ueberjodsäureanhydrid}}{J_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} = \underset{\text{5 basische Ueberjodsäure}}{2\,[JO(OH)_5]}$$

In freiem Zustand ist die Ueberjodsäure bis jetzt nur als ein der pentahydratischen Ueberchlorsäure analoges Hydrat von der Formel = H_5JO_6, bezw. als eine Verbindung von 1 Molekul einbasischer Ueberjodsäure mit 2 Molekulen Wasser = $HJO_4 + 2H_2O = H_5JO_6$, d. i. sogen. Orthohyperjodsäure, dargestellt worden.

Die einbasische und dreibasische Ueberjodsäure hingegen sind nur aus ihren Salzen bekannt. So existiert ein Silbersalz der Metahyperjodsäure von der Formel = $AgJO_4$, und ein solches der Mesohyperjodsäure von der Formel = Ag_3JO_5, während die Orthohyperjodsäure eine Silberverbindung von der Formel = Ag_5JO_6 liefert [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1262.
[2]) „ „ 1263.

α). Ueber die Darstellung der Ueberjodsäure im allgemeinen.

Frage 461. Wie kann die Ueberjodsäure dargestellt werden?

Antwort. Erwärmt man Jod mit wässeriger Ueberchlorsäure, so entsteht

Erkl. 1264. Leitet man Chlor in eine heisse Lösung von jodsaurem Natrium und Natriumhydrat, so scheidet sich schwerlösliches saures orthoüberjodsaures Natrium aus und Chlornatrium geht in Lösung:

$$NaJO_3 + 3\,NaOH + Cl_2 = Na_2H_3JO_6 + 2\,NaCl$$

Jodsaures Natrium — Natriumhydrat — Chlor — Orthoüberjodsaures Natrium — Chlornatrium

Erkl. 1265. Wird eine heisse Lösung von orthoüberjodsaurem Natrium mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt a) orthoüberjodsaures Silber aus.

Erhitzt man nach dem Abfiltrieren letzteres so lange mit Salpetersäure, bis 3/4 der Flüssigkeit verdampft ist, so scheidet sich b) metaüberjodsaures Silber als gelber Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit Wasser gekocht c) in freie Orthoüberjodsäure und deren schwerlösliches Silbersalz zerfällt, so dass beim Eindampfen des Filtrats die Orthoüberjodsäure rein und kristallinisch erhalten wird:

a). $$Na_2H_3JO_6 + 2\,AgNO_3 = Ag_2H_3JO_6 + 2\,NaNO_3$$

Orthoüberjodsaures Natrium — Salpetersaures Silber — Orthoüberjodsaures Silber — Salpetersaures Natrium

b). $$Ag_2H_3JO_6 + HNO_3 = AgJO_4 + AgNO_3 + 2\,H_2O$$

Orthoüberjodsaures Silber — Salpetersäure — Metaüberjodsaures Silber — Salpetersaures Silber — Wasser

c). $$2\,AgJO_4 + 4\,H_2O = Ag_2H_3JO_6 + H_5JO_6$$

Metaüberjodsaures Silber — Wasser — Orthoüberjodsaures Silber — Orthoüberjodsäure

Erkl. 1266. Die Ueberjodsäure lässt sich auch noch erhalten, wenn man Chlor in eine Lösung von 7 Teilen kohlensaurem Natrium, 1 Teil Jod und 100 Teilen Wasser leitet, das ausgeschiedene überjodsaure Natrium löst und nun mit salpetersaurem Blei fällt. Es entsteht dann ein Niederschlag von überjodsaurem Blei, welches mit Schwefelsäure in unlösliches schwefelsaures Blei und freie Ueberjodsäure zersetzt wird.

Ueberjodsäure und freies Chlor, von denen letzteres entweicht:

$$2\,H_5ClO_6 + J_2 = 2\,H_5JO_6 + Cl_2$$

Ueberchlorsäure — Jod — Ueberjodsäure — Chlor

oder:

$$2\,(HClO_4 + 2\,H_2O) + J_2 = 2\,(HJO_4 + 2\,H_2O) + Cl_2$$

Ueberchlorsäure (pentahydratische) — Jod — Ueberjodsäure (5basische) — Chlor

Dampft man dann die so gewonnene Lösung ein, so erhält man die Ueberjodsäure kristallisiert (siehe Erkl. 1268).

Fällt man Lösungen überjodsaurer Alkalien [1]) mit salpetersaurem Silber, so erhält man orthoüberjodsaures Silber, welches von Salpetersäure in metaüberjodsaures Silber, salpetersaures Silber und Wasser zersetzt wird. Kocht man dann ersteres mit Wasser, so bildet sich freie Orthoüberjodsäure und deren schwerlösliches Silbersalz [2]). Filtriert man nun letzteres ab, so scheidet sich beim Eindampfen des Filtrats die gebildete Orthoüberjodsäure kristallinisch aus [3]).

[1]) Siehe Erkl. 1264.
[2]) „ „ 1265.
[3]) „ „ 1266.

β). Ueber die Eigenschaften der Ueberjodsäure im allgemeinen.

Frage 462. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der Ueberjodsäure im allgemeinen?

Antwort. Die Ueberjodsäure, von welcher nur die fünfbasische oder Orthoüberjodsäure (H_5JO_6 oder $HJO_4 + 2\,H_2O$) in freiem Zustand bekannt ist, bildet farblose Kristalle (Prismen), welche bei 100° sich nicht verändern, bei 133° unter teilweisem Zerfall schmelzen, um sich bei 200° rasch und vollständig in

Wasser, Sauerstoff und Jodpentoxyd (Jodsäureanhydrid) zu zersetzen [1]):

$$2\,H_5JO_6 = 5\,H_2O + O_2 + J_2O_5$$

Ueberjodsäure (fünfbasische) — Wasser — Sauerstoff — Jodpentoxyd

Sie ist in Aether und Alkohol, jedoch besonders leicht in Wasser löslich, so dass sie beim längeren Stehen an der Luft zerfliesst [2]).

Die Ueberjodsäure wirkt ähnlich wie die Jodsäure auf brennbare und organische Körper energisch oxydierend, wird durch Schwefelwasserstoff, konzentrierte Schwefelsäure und Chlorwasserstoff, nicht aber von schwefliger Säure zersetzt [3]).

[1]) Siehe Erkl. 1267.
[2]) „ „ 1268.
[3]) „ „ 1269.

Erkl. 1267. Wird die Erhitzung der Ueberjodsäure auf 200° längere Zeit fortgesetzt, so zerfällt auch das Jodpentoxyd in Sauerstoff und Jod.

Erkl. 1268. Die wässerige Ueberjodsäure zersetzt sich beim Kochen nicht. Dasselbe tritt aber ein, wenn sie ziemlich konzentriert ist. Bei der Gewinnung kristallisierter Ueberjodsäure muss daher gegen das Ende der Operation das Eindampfen bei niedrigerer Temperatur bewirkt werden.

Erkl. 1269. Die Ueberjodsäure ist nur von wissenschaftlichem Interesse, indem sie eine nennenswerte, praktische Verwertung nicht findet.

---

22). Ueber die chemischen Verbindungen der Halogene mit Stickstoff.

Frage 463. Was ist über die Stickstoffverbindungen der Halogene im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Stickstoff hat zu den Halogenen eine noch geringere Affinität als zum Wasserstoff. Es können daher die Stickstoffverbindungen der Halogene nur auf Umwegen und nicht direkt dargestellt werden.

Die Stickstoffverbindungen der Halogene, welche folgende zwei Gruppen bilden:

1). die Stickstoffhaloide, äusserst explosive, und
2). die Stickstoffoxyhaloide, wohl leicht aber ohne Explosion zersetzbare Körper,

sind meist wenig beständig und liefern mit Säuren keine Salze.

---

1). Ueber die Stickstoffhaloide.

Anmerkung 17. Da sich die Stickstoffhaloide sehr leicht und oft schon bei der einfachen Berührung mit indifferenten festen oder flüssigen Körpern unter äusserst heftiger Explosion zersetzen, so ist bei denselben die grösste Vorsicht zu beachten.

Frage 464. Was kann man von den Stickstoffhaloiden insbesondere hervorheben?

Antwort. Die Halogene Chlor, Brom und Jod bilden mit dem Stickstoff je

eine Haloidverbindung. Alle lassen sich vom Ammoniak (NH_3) durch Substitution des Wasserstoffs desselben mittels Halogene ableiten [1]):

a). Der Chlorstickstoff $= NCl_3$,
b). der Bromstickstoff $= NBr_3$,
c). der Jodstickstoff $= NJ_3$

[1]) Siehe Erkl. 1270.

Erkl. 1270. Eine Stickstoffverbindung des Fluors ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

a). Ueber den Chlorstickstoff.

Formel $= NCl_3$ oder $N \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases}$ Molekulargewicht = 120,5.

α). Ueber die Darstellung des Chlorstickstoffs im allgemeinen.

Frage 465. Wie kommt eine Bildung von Chlorstickstoff zu stande?

Antwort. Wenn man Chlor in eine gesättigte wässerige Lösung von Chlorammonium leitet, so bilden sich Chlorwasserstoff und Chlorstickstoff [1]), von denen ersterer in Lösung geht und letzterer sich in Form kleiner Tropfen ausscheidet:

$$\underset{\text{Chlor-ammonium}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Chlor-stickstoff}}{NCl_3}$$

Dasselbe findet daher auch von dem Zeitpunkt ab statt, wo eine wässerige Lösung von Ammoniak, auf welche fortgesetzt Chlor einwirkt, eine saure Reaktion angenommen hat [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1271.
[2]) „ „ 523.

Erkl. 1271. Der Chlorstickstoff führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Chlornitrür, Trichloramid, Dulongs explosives Oel, etc.

Frage 466. In welcher Weise kann die Chlorstickstoffbildung durch einen Versuch gezeigt werden?

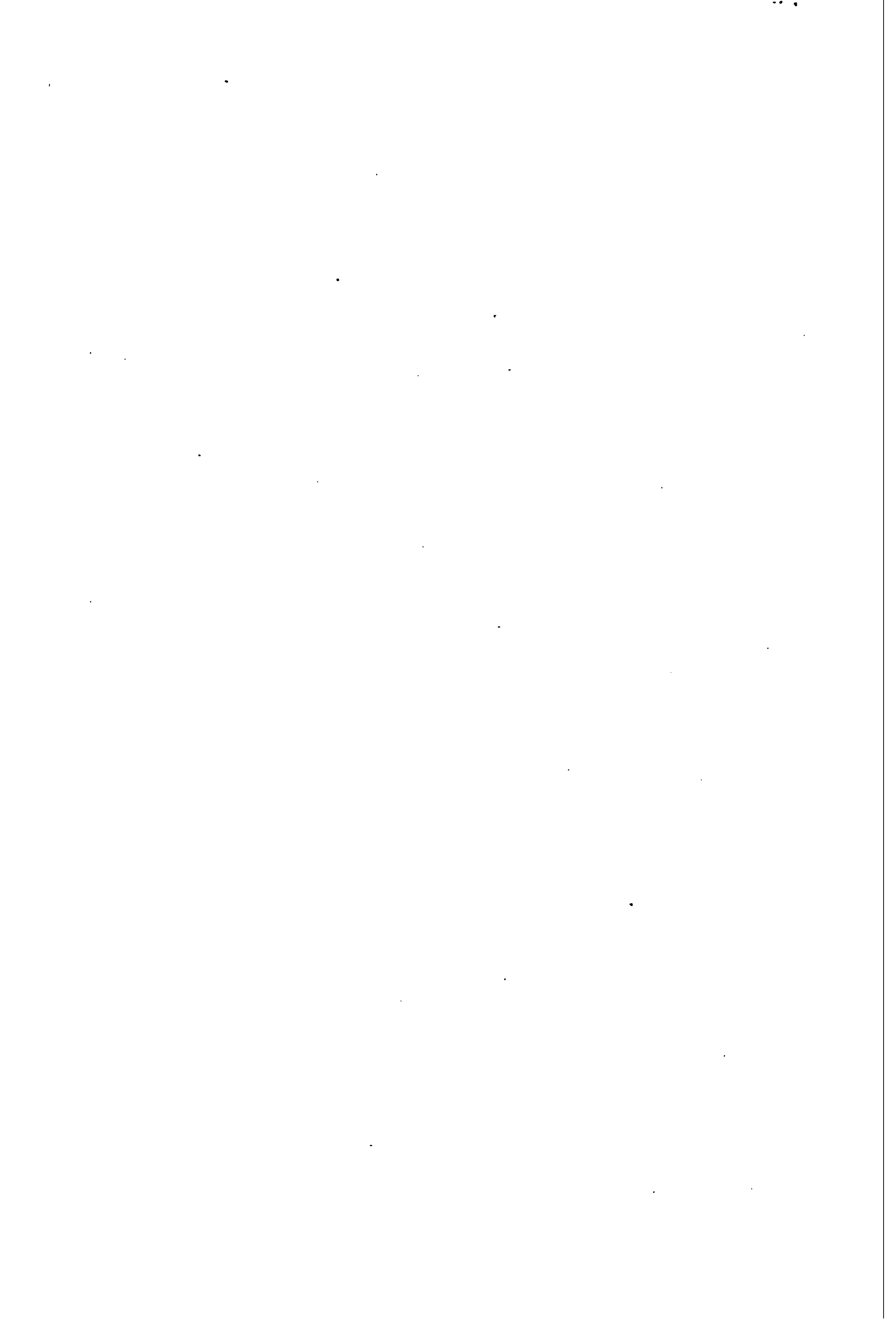
Antwort. Die Chlorstickstoffbildung kann, bei Beobachtung äusserster Sorgfalt, in folgender Weise experimentell gezeigt werden:

Experiment 239. Man fülle ein 200 bis 250 Kubikcentimeter haltendes, dünnwandiges [1]), birnförmiges Glasgefäss, siehe Fig. 277, auf trockenem Weg mit Chlor, und zwar durch einfaches Einleiten [2]) des Gases,

[1]) Siehe Erkl. 1272.
[2]) „ „ 1004.

Erkl. 1272. Gewöhnliche dickwandige Glasgefässe dürfen aus dem Grund zur Darstellung von Chlorstickstoff nicht angewendet werden, indem bei einer etwa eintretenden Explosion die fortgeschleuderten Scherben viel gefährlicher werden können, als solche dünnwandiger Flaschen.

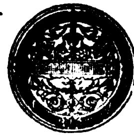
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



408. Heft. Preis des Heftes 25 Pf. Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 407. — Seite 465—480. Mit 6 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung



— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 407. — Seite 465—480. Mit 6 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1888.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile** der **reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der **mathematischen** Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

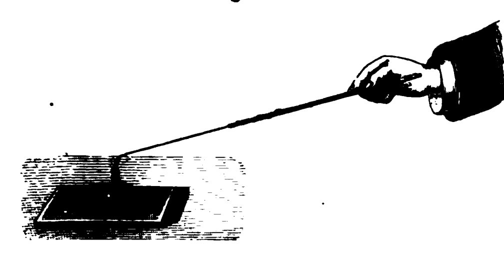
Figur 277.



Erkl. 1273. Die Oeffnung des Glasgefässes muss bei nebenstehendem Experiment 239 so tief in die Flüssigkeit reichen, dass, im Falle sich infolge der Chlorabsorption der Glaskolben ganz mit Flüssigkeit füllt, der in der Porzellanschale zurückbleibende Teil derselben noch die Mündung des Kolbens abschliesst. Wäre nämlich letzteres nicht der Fall, so würde schliesslich Luft in das Glasgefäss eindringen und dabei durch die bewegte Flüssigkeit der in dem untergestellten Bleischälchen herabgesunkene Chlorstickstoff herausgeschwemmt werden.

Erkl. 1274. Zum Sammeln des Chlorstickstoffs nimmt man deshalb ein flaches Schälchen aus Blei, weil durch die leichte Dehnbarkeit dieses Metalls der durch eine Chlorstickstoffexplosion ausgeübte, energische Stoss gebrochen wird, also ein Umherspritzen von Stücken, wie dieses bei Glas- oder Porzellanschalen eintreten würde, nicht zu befürchten ist.

Figur 278.



Erkl. 1275. Im Falle sich bei nebenstehendem Experiment 239 ein genügend grosses Tröpfchen von Chlorstickstoff bereits in dem untergestellten Bleischälchen gesammelt hat, unterlasse man das Rütteln des Glasgefässes, wenn auch noch einige Chlorstickstofftröpfchen an der Oberfläche der Flüssigkeit hängen, indem bei dieser Manipulation eine Explosion am meisten zu befürchten ist.

Erkl. 1276. Da sich in dem zur Chlorstickstoffgewinnung benutzten Apparat immer noch

und verschliesse dann das Gefäss mit einem befeuchteten, passenden Uhrglas.

Hierauf erwärme man in einer grossen Porzellanschale eine filtrierte Lösung von 30 Gramm reinem Chlorammonium in 1 Liter Wasser auf 32° Cels., hänge nun den mit Chlor gefüllten Glaskolben, wie in der Figur 277 gezeigt ist, verschlossen derart über der warmen Chlorammoniumlösung auf, dass die Oeffnung genügend[1]) tief eintaucht, ziehe dann das Uhrgläschen von der Mündung weg und stelle unter derselben ein kleines Bleischälchen auf[2]), welches etwas grösser als die Halsweite des Glasgefässes ist.

Das Chlor wird dann von der Chlorammoniumlösung unter Bildung von Chlorstickstoff rasch absorbiert, infolgedessen die Flüssigkeit in der Flasche in die Höhe steigt. Hat letztere das Glasgefäss $^3/_4$ gefüllt, was etwa in 10—20 Minuten der Fall ist, so kondensieren sich die über der Flüssigkeit entstandenen Chlorstickstoffdämpfe zu kleinen gelblichen und zum Teil auf der Flüssigkeit schwimmenden, ölähnlichen Tröpfchen.

Man nähere sich nun dem Apparat, nachdem man die Hände mit dicken aber geschmeidigen Lederhandschuhen versehen und das Gesicht durch eine starke, dichte Drahtmaske geschützt hat, und rüttle langsam und behutsam die Glasflasche, jedoch ohne die Oeffnung über Wasser zu heben, im Falle die kleinen Chlorstickstofftröpfchen sich noch nicht von selbst zu einem grösseren Tropfen vereinigt und in das Bleischälchen zu Boden gesenkt haben[3]).

Hat sich dann in letzterem ein linsengrosser Tropfen Chlorstickstoff gesammelt, so bringe man behutsam und ohne den Flaschenhals zu berühren mittels einer Zange das Bleischälchen aus der Ammoniumchloridlösung heraus, begebe sich dann, den ganzen Apparat ruhig sich selbst überlassend, in einen andern Raum[4]) und schütte hier nur so viel von der überstehenden Flüssigkeit ab, dass das Chlorstickstofftröpfchen in der Bleischale noch vollständig von Chlorammoniumlösung bedeckt ist[5]).

Befestigt man jetzt an einem Stab von circa 1—$1^1/_2$ Meter Länge eine mit Terpentinöl befeuchtete Feder und berührt damit den Chlorstickstoff, siehe Figur 278, indem man in der Flüssigkeit des Bleischälchens

---

[1]) Siehe Erkl. 1273.
[2]) „ „ 1274.
[3]) „ „ 1275.
[4]) „ „ 1276.
[5]) „ „ 1277.

erhebliche Mengen dieses sehr gefährlichen Körpers vorfinden, so versuche man nicht, denselben zu entleeren oder gar zu reinigen. Letzteres darf man vielmehr erst dann ausführen, wenn der Apparat an seinem ursprünglichen und nach dem Versuch abgesperrten Platz einige Tage gestanden, so dass aller Chlorstickstoff sich wieder zersetzt hat.

Erkl. 1277. Wenn man alle Flüssigkeit von dem Chlorstickstofftropfen abgiesst, so fliesst derselbe auseinander, indem er sich auf der Gefässwandung verbreitet.

hin und her fährt, so explodiert der Chlorstickstoff augenblicklich unter heftigem, erschütterndem Knall und Feuerschein, sobald er mit dem Terpentinöl in Berührung kommt. Es wird die Flüssigkeit mehrere Meter hoch in die Luft geschleudert und die Bleischale an der Stelle, wo der Chlorstickstoff lagerte, eingedrückt.

Frage 467. Wie kann man die Bildung von Chlorstickstoff völlig gefahrlos demonstrieren?

Figur 279.



Erkl. 1278. Ist bei nebenstehendem Experiment 240 die verwendete elektrische Batterie recht wirksam und die Chlorammoniumlösung genügend warm, so entzündet sich in der Regel das aufschwimmende Terpentinöl. Für diesen Fall halte man eine Glasplatte bereit, um durch Bedecken des Trichtergefässes die Flamme wieder auslöschen zu können.

Erkl. 1279. Das Chlorammonium (NH_4Cl) wird durch den elektrischen Strom in Chlor, Ammoniak und Wasserstoff zerlegt:

$$2\,NH_4Cl = Cl_2 + H_2 + 2\,NH_3$$

Chlorammonium, Chlor, Wasserstoff, Ammoniak

Erkl. 1280. Nach Beendigung des Experiments 240 schraube man die Poldrähte vom Apparat wieder behutsam ab und lasse denselben einige Tage an einem abgeschlossenen Ort ruhig stehen, indem es vorkommen kann, dass sich auch am Boden des Apparats kleine Chlorstickstofftröpfchen absetzen. Spuren von Chlorstickstoff, welche etwa an der Platinelektrode sitzen bleiben, sind jedoch gefahrlos.

Antwort. Um die Bildung von Chlorstickstoff völlig gefahrlos zu demonstrieren, kann man auf folgende Weise verfahren:

Experiment 240. Man fülle das trichterförmige Glasgefäss a, siehe Fig. 279, welches unten mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, durch welchen zwei mit Platinelektroden versehene Leitungsdrähte geführt sind, mit reiner konzentrierter und auf 30° Celsius erwärmter Chlorammoniumlösung und einer dünnen Schicht Terpentinöl.

Verbindet man nun die Leitungsdrähte −P und +P mit den Polen einer etwa 4 Bunsensche Elemente starken elektrischen Batterie [1]), so entwickelt sich infolge elektrolytischer Zersetzung von Chlorammonium [2]) an der positiven Elektrode +P Chlor, welches mit überschüssigem Chlorammonium wiederum sofort Chlorstickstoff bildet.

So oft nun die entstehenden Chlorstickstofftröpfchen die Grösse eines kleinen Stecknadelknopfes erlangt haben, steigen dieselben, der statthabenden Gasentwickelung halber, in der Flüssigkeit in die Höhe und explodieren unter Feuerschein, sobald sie die oben befindliche Terpentinölschicht erreichen [3]).

[1]) Siehe Erkl. 1278.
[2]) „ „ 1279.
[3]) „ „ 1280.

β). Ueber die Eigenschaften des Chlorstickstoffs im allgemeinen.

Frage 468. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Chlorstickstoffs im allgemeinen?

Antwort. Der Chlorstickstoff, welcher aus 11,6 % Stickstoff und 88,4 % Chlor besteht, bildet eine gelbliche, widerlich riechende und die Augen zu Thränen reizende, ölähnliche, äusserst explosive Flüssigkeit von 1,653 spezif. Gewicht.

Er lässt sich bei 70° unverändert destillieren, zerfällt aber bereits bei 96° mit furchtbarer Heftigkeit [1] in seine Elemente:

$$2\,NCl_3 = N_2 + 3\,Cl_2$$

Chlorstickstoff, Stickstoff, Chlor

Der Chlorstickstoff ist einer der gefährlichsten Explosivstoffe [2], die bis jetzt existieren. Er zersetzt sich bei der einfachen Berührung mit Phosphor und sauerstofffreien Phosphorverbindungen, Selen, Arsen, Kalium, Palmöl, Fischthran, Olivenöl und andern Fetten, Terpentinöl, Kautschuk etc. etc., sowie sehr häufig schon bei leichter Erschütterung [3] und zwar stets mit grosser Energie [4].

Er ist löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, wird aber von letzterem bei längerer Berührung unter Bildung von salpetriger Säure und Chlorwasserstoff [5] und zwar ohne Explosion zersetzt:

$$NCl_3 + 2\,H_2O = HNO_2 + 3\,HCl$$

Chlorstickstoff, Wasser, Salpetrige Säure, Chlorwasserstoff

Mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure setzt sich der Chlorstickstoff in Chlorammonium und Chlor, und mit wässerigem Ammoniak in Chlorammonium und Stickstoff um, und zwar ebenfalls ohne Explosion.

Der Chlorstickstoff kann, abgesehen von seiner Gefährlichkeit, nicht lange aufbewahrt werden, indem er sich sehr bald zersetzt.

[1] Siehe Erkl. 1281.
[2] „ „ 1282.
[3] „ „ 1283.
[4] „ „ 1284.
[5] „ „ 1285.

Erkl. 1281. Der Zerfall des Chlorstickstoffs beim Erhitzen über 70° vollzieht sich besonders heftig, wenn er mit etwas Wasser bedeckt ist.

Erkl. 1282. Explosivstoffe sind Körper, welche die Eigenschaft besitzen, plötzlich und unter beträchtlicher Volumenvergrösserung in Gasform überzugehen, bezw. sich plötzlich in Gase zu zersetzen.

Erkl. 1283. Die Zersetzung des Chlorstickstoffs erfolgt unter den verschiedensten und unbedeutendsten Veranlassungen und häufig sogar ohne äussere nachweisbare Ursache von selbst.

Erkl. 1284. Befestigt man an einem Stab ein Stückchen Filtrierpapier, lässt dann von letzterem einen Tropfen Chlorstickstoff aufsaugen, so explodiert derselbe mit pistolenschussähnlichem Knall, sobald man das Papier in eine Flamme hält.

Bringt man in einer auf einem Brett stehenden, flachen Porzellanschale oder Untertasse einige Tropfen Chlorstickstoff von geschützter Stelle aus durch Berühren mit einem von Terpentin- oder Olivenöl benetzten langen Stab oder einem heissen Eisen zur Explosion, so werden die Scherben der zertrümmerten Porzellanschale tief in das Holz geschlagen.

Erkl. 1285. Die Zersetzungsprodukte des Chlorstickstoffs: salpetrige Säure und Chlorwasserstoff, zerfallen aber noch weiter. Es entstehen nämlich:

a). aus der salpetrigen Säure: Salpetersäure und Stickstoffdioxyd (siehe Erkl. 707), und dann

b). aus Chlorwasserstoff und Stickstoffdioxyd: Wasser, Stickstoff und Chlor:

$$4\,HCl + 2\,NO = 2\,H_2O + N_2 + 2\,Cl_2$$

Chlorwasserstoff, Stickstoffdioxyd, Wasser, Stickstoff, Chlor

γ). Ueber die Entdeckung des Chlorstickstoffs im allgemeinen.

Frage 469. Was ist von der Entdeckung des Chlorstickstoffs zu erwähnen?

Antwort. Der Chlorstickstoff (NCl_3) wurde 1812 zuerst von *Dulong* [1]) erhalten, für welchen diese Entdeckung sehr verhängnisvoll wurde, indem er bei dem Versuch, eine grössere Menge Chlorstickstoff aus einer Retorte zu destillieren, infolge einer furchtbaren Explosion ein Auge und drei Finger verlor [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1286.
[2]) „ „ 1287.

Erkl. 1286. Der unglückliche Entdecker des Chlorstickstoffs, *Ph. Dulong*, wurde am 12. Februar 1785 zu Rouen geboren und starb zu Paris am 19. Juli 1838, wo er an der polytechnischen Schule als Professor der Physik gewirkt hatte.

Erkl. 1287. Eine praktische Verwertung konnte der Chlorstickstoff, der Gefährlichkeit seiner Darstellung und Handhabung halber, bis jetzt noch nicht finden.

b). Ueber den Bromstickstoff.

Formel = NBr_3 oder $N \begin{smallmatrix} \diagup Br \\ -Br \\ \diagdown Br \end{smallmatrix}$ Molekulargewicht = 254,0.

Frage 470. Was ist von dem Bromstickstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Bringt man zu unter Wasser befindlichem Chlorstickstoff konzentrierte Bromkaliumlösung, so setzen sich beide Verbindungen in Chlorkalium und Bromstickstoff [1]) um:

NCl_3	+ 3 KBr	= 3 KCl	+ NBr_3
Chlor-stickstoff	Brom-kalium	Chlor-kalium	Brom-stickstoff

Es bleibt dann das Chlorkalium in Lösung, während sich der in allen Eigenschaften dem Chlorstickstoff ähnliche Bromstickstoff als schweres, dunkelrotes, äusserst explosives Oel ausscheidet.

[1]) Siehe Erkl. 1288.

Erkl. 1288. Der Bromstickstoff, welcher auch noch die Bezeichnungen „Tribromamid“ oder „Tribromamin“ führt, ist wenig studiert und hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

c). Ueber den Jodstickstoff oder die Jodsubstitutionsprodukte des Ammoniaks.

Frage 471. Was ist über den Jodstickstoff oder die Jodsubstitutionsprodukte des Ammoniaks im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Jod (J) bildet mit Ammoniak (NH_3), indem es Wasserstoff in letzterem substituiert, eine Reihe unlöslicher, schwarzer, amorpher und äusserst explosiver Körper, welche man im allgemeinen als Jodstickstoff [1]) bezeichnet.

[1]) Siehe Erkl. 1289.

Erkl. 1289. Der Jodstickstoff führt hie und da auch noch den Namen „Jodnitrür“.

Erkl. 1290. Die Verbindungen NH_2J und NHJ_2 = Mono- und Dijodamin werden von andern Autoren auch Mono- und Dijodamid genannt. Letzteres (NHJ_2) führt ausserdem auch noch die Bezeichnungen „Jodimid" und „Dijodammoniak".

Erkl. 1291. Explosive Jodstickstoffverbindungen entstehen auch beim Vermischen:

einer Lösung von Jod in Königswasser mit Ammoniak,

von Jodammonium mit Chlorkalk, in welchem das überschüssige Calciumhydrat mit Essigsäure neutralisiert ist,

von Ammoniak mit Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure, sowie

von Chlorstickstoff mit konzentrierter Jodkaliumlösung:

$$NCl_3 + 3\,KJ = 3\,KCl + NJ_3$$

Chlorstickstoff — Jodkalium — Chlorkalium — Jodstickstoff

Die Zusammensetzung der Jodstickstoffverbindungen gestaltet sich aber je nach den Ausgangsmaterialien, der Konzentration der Lösungen und andern Umständen verschieden. Ausserdem sind dieselben, ihrer grossen Explosivität halber, noch nicht alle sicher untersucht.

So sind von verschiedenen Chemikern noch Jodstickstoffverbindungen von folgender Zusammensetzung erhalten worden: NH_3NJ_3, $NH_3\,2NJ_3$ und $NH_3\,4NJ_3$ etc.

So bildet sich aus Jodchlorür und Ammoniak = Dijodamin (NHJ_2):

$$2\,JCl + 3\,NH_3 = 2\,NH_4Cl + NHJ_2$$

Jodchlorür — Ammoniak — Chlorammonium — Dijodamin

aus zerriebenem Jod oder weingeistiger Jodlösung (Jodtinktur) und wässeriger Ammoniaklösung (Salmiakgeist) häufig reiner Jodstickstoff [NJ_3] [1]):

$$3\,J_2 + 4\,NH_3 = 3\,NH_4J + NJ_3$$

Jod — Ammoniak — Jodammonium — Jodstickstoff

aus Lösungen von Jod und Ammoniak in wasserfreiem Alkohol ein Gemisch oder eine Verbindung von Mono- und Dijodamin [2]) = ($NH_2J + NHJ_2$) = $N_2H_3J_3$:

$$5\,NH_3 + 3\,J_2 = NH_2J + NHJ_2 + 3\,NH_4J$$

Ammoniak — Jod — Monojodamin — Dijodamin — Jodammonium

(Siehe auch Erkl. 1291.)

[1]) Siehe die Experimente 241 und 242.
[2]) „ Erkl. 1290.

α). Ueber die Bildung und Darstellung des Jodstickstoffs im allgemeinen.

Frage 472. Wie kann man die Bildung und Darstellung von Jodstickstoff experimentell veranschaulichen?

Antwort. Um die Bildung und Darstellung von Jodstickstoff experimentell zu veranschaulichen, kann man unter anderem wie folgt verfahren:

Experiment 241. In einem Becherglas vermische man 84 Gramm einer Lösung von 1 Teil Jod in 10 Teilen Alkohol (käufliche sog. Jodtinktur) mit 7 Gramm wässeriger Ammoniaklösung von 0,960 spezif. Gewicht (käuflicher sog. Salmiakgeist) und füge der Mischung noch 10 Gramm Wasser zu.

Der dann sofort entstehende, schwarze Niederschlag ist Jodstickstoff und die Lösung enthält ausser überschüssigem Ammoniak, bezw. Jod, hauptsächlich Jodammonium [1]).

Erkl. 1292. Es ist nicht selten, dass Aerzte zu Einreibungen Rezepte verschreiben, welche unter andern eine Mischung von Jodtinktur mit Salmiakgeist verordnen. Wie nun aus dem Experiment 241 erhellt, würde aber durch die Ausführung einer derartigen Vorschrift ein für den Patienten nicht ungefährliches, jodstickstoffhaltiges Gemisch entstehen.

Experiment 242. Man zerreibe in einem Porzellanmörser 1—2 Gramm Jod unter Zusatz einiger Tropfen Wasser zu feinem Pulver, übergiesse dasselbe hierauf mit konzen-

[1]) Siehe Erkl. 1292.

Erkl. 1293. Der Jodstickstoff explodiert bei der Berührung nicht, so lange er noch nass ist, aber äusserst leicht und häufig schon von selbst, wenn er trocken wird. Man achte daher sehr darauf, dass das Filter, worauf man den Jodstickstoff gesammelt hat, sowohl beim Zusammendrücken als auch beim Zerschneiden noch genügend feucht ist, indem sonst eine gefährliche Explosion nicht ausbleibt.

Figur 280.



Erkl. 1294. Eine sog. Papier- oder Trockentrommel besteht aus einem Blechcylinder oder Metalltopf, über welchen schwach angefeuchtetes Fliesspapier mittels Bindfaden festgebunden ist.

Erkl. 1295. Da der Jodstickstoff durchs Trocknen äusserst leicht explosibel wird, so muss er an einem abgesperrten Ort, wo er auch durch Zuschlagen von Thüren nicht erschüttert werden kann, aufbewahrt werden.

trierter, wässeriger Ammoniaklösung und stelle dann den Mörser, mit einer Glasplatte bedeckt, beiseite.

Nach Verlauf von einer halben Stunde, während welcher Zeit man das Gemisch mittels eines Glasstabs einigemal umgerührt hat, schütte man das ganze Gemenge auf ein Filter, wasche, nachdem alle Flüssigkeit abgelaufen ist, den zurückbleibenden schwarzen Niederschlag von Jodstickstoff (NJ_3) durch aufgegossenen Alkohol so lange aus, bis letzterer nicht mehr dunkelbraun, sondern nur noch stark gelb gefärbt abtröpfelt, und spüle hierauf zur Verdrängung des Alkohols mit etwas Wasser nach.

Man nehme dann, sobald alle Flüssigkeit abgetropft ist, das Filter aus dem Trichter, breite es auf einer Glastafel aus, verstreiche mit einem Porzellan- oder Glasspatel den feuchten[1]) Niederschlag auf der einen Hälfte des Filters und klappe dann die andere Hälfte derart um, dass der Jodstickstoff zwischen den beiden Halbkreisflächen des Papiers eingeschlossen ist.

Hierauf drücke man die beiden Filterhälften mit der Hand fest aufeinander, schneide sie noch feucht mit einer Schere in 2 Quadratcentimeter grosse Stückchen und lege diese dann, wie in der Figur 280 gezeigt ist, in genügender Entfernung von einander auf eine sogen. Papiertrommel[2]), welche zum Trocknen des Jodstickstoffs über Nacht vorsichtig[3]) in einen sicheren, verschlossenen und nicht geheizten Raum gestellt wird, um denselben dann bald zu weiteren Versuchen zu verwenden.

[1]) Siehe Erkl. 1293.
[2]) „ „ 1294.
[3]) „ „ 1295.

β). Ueber die Eigenschaften des Jodstickstoffs im allgemeinen.

Frage 473. Wodurch charakterisiert sich der Jodstickstoff im allgemeinen?

Erkl. 1296. Der Zerfall des Jodstickstoffs vollzieht sich wie folgt:

$$\underset{\text{Jodstickstoff}}{2\,NJ_3} = \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Jod}}{3\,J_2}$$

Antwort. Der Jodstickstoff, welchem als vollkommen substituiertes Ammoniak (NH_3) die Formel NJ_3 zukommt, zeigt je nach der Art seiner Darstellung[1]) eine verschiedene Zusammensetzung. Er bildet aber in allen Formen, in welchen er als Jodstickstoff betrachtet und bezeichnet wird, stets einen schwarzen oder braunschwarzen, pulverförmigen Körper, welcher wohl weniger heftig, aber noch leichter als Chlorstickstoff explodiert.

[1]) Siehe Antwort der Frage 471.

Die Jodstickstoffverbindungen zerfallen in trockenem Zustand schon bei der leisesten Berührung mit einer Federfahne, bei nahezu vollkommener Entwässerung sogar von selbst unter Entwickelung von violetten Dämpfen [1]) und im Dunkeln sichtbaren Lichts, und zwar mit solcher Heftigkeit, dass Porzellanschalen und andere Unterlagen durchgeschlagen werden [2]).

Durch Wasser werden die Jodstickstoffverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 60 bis 70° unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt, und zwar unter Bildung von jodsaurem Ammonium, Jodammonium, sowie unter Freiwerden von Jod und Stickstoff [3]), während Jodstickstoff, wenn er auf kochendes Wasser geworfen wird, explodiert.

Lösungen von Alkalien bilden mit dem Jodstickstoff: Ammoniak, Jodkalium und jodsaures Kalium [4]).

Der Jodstickstoff löst sich in Chlorwasserstoff unter Bildung von Jodchlorür und Chlorammonium, bildet sich aber zurück und fällt wieder als Niederschlag aus, sobald man die Lösung mit Kaliumhydroxyd neutralisiert [5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1296.
[2]) „ die Experimente 243—245.
[3]) „ Erkl. 1297.
[4]) „ „ 1298.
[5]) „ „ 1299.

Erkl. 1297. Die Zersetzung des Jodstickstoffs durch Wasser wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$5\,NJ_3 + 6\,H_2O = 2\,NH_4J + NH_4JO_6 + N_2 + 6\,J_2$$

Jodstickstoff — Wasser — Jodammonium — Jodsaures Ammonium — Stickstoff — Jod

Erkl. 1298. Bei der Einwirkung von Alkalien und Jodstickstoff aufeinander findet folgender Umsetzungsprozess statt:

$$2\,NJ_3 + 6\,KOH = 2\,NH_3 + 4\,KJ + 2\,KJO_3$$

Jodstickstoff — Kaliumhydroxyd — Ammoniak — Jodkalium — Jodsaures Kalium

Erkl. 1299. Wird a) Jodstickstoff in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann die erhaltene Flüssigkeit b) mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, so finden folgende Reaktionen statt:

a). $NJ_3 + 4\,HCl = NH_4Cl + 3\,JCl$

Jodstickstoff — Chlorwasserstoff — Chlorammonium — Jodchlorür

b). $3\,JCl + NH_4Cl + 4\,KOH = 4\,KCl + NJ_3 + 4\,H_2O$

Jodchlorür — Chlorammonium — Kaliumhydroxyd — Chlorkalium — Jodstickstoff — Wasser

---

Frage 474. Wie kann man verfahren, um die explosive Eigenschaft der Jodstickstoffverbindungen experimentell zu zeigen?

Antwort. Um die explosive Eigenschaft der Jodstickstoffverbindungen experimentell zu zeigen, kann man wie folgt verfahren:

Experiment 243. Man nehme mittels einer eisernen Zange, siehe Fig. 281, vorsichtig ein Stückchen Filtrierpapier, welches nur teilweise mit Jodstickstoff bestrichen ist, indem man es an dem freien Ende anfasst, von der Papiertrommel weg, jedoch ohne an letztere anzustossen. Lässt man dann dieses Filterstückchen circa 1/2 Meter hoch auf einen Tisch fallen, so explodiert der Jodstickstoff mit lautem Knall, sobald ersteres auf die Tischplatte auffällt [1]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1300.

Figur 281.



Erkl. 1300. Ist der Jodstickstoff nicht genügend trocken, so kommt er beim Herabfallen auf einen Tisch nicht zur Explosion. Letztere tritt dann aber ein, wenn man das betreffende Filterstückchen an der Stelle, wo sich Jodstickstoff befindet, mit der Zange betupft.

Erkl. 1301. Wenn der Jodstickstoff gehörig trocken geworden ist, so explodiert beim Berühren eines Filterstückchens, infolge der durch die Explosion desselben bewirkten Erschütterung, in unmittelbarer Folge auch der übrige, auf der Trockentrommel aufgelegte Jodstickstoff.

Erkl. 1302. Will man die Versuche über die leichte Explosion des Jodstickstoffs rasch ausführen, so kann man die Filterstückchen in noch feuchtem Zustand in der Nähe eines warmen Ofens auf ein Brett oder auf ein mittels eines Wasserbads erhitzten Stücks Eisenblech legen. Der Jodstickstoff explodiert dann während des Trocknens in der Regel von selbst.

Experiment 244. Man halte ein zweites Filterstückchen mit Jodstickstoff in eine Gas- oder Kerzenflamme. Es findet dann ebenfalls sofort eine Explosion statt, infolge deren die Flamme augenblicklich verlöscht.

Experiment 245. Man berühre eins der auf der Papiertrommel lagernden und mit Jodstickstoff versehenen Filterstückchen von oben. Dieselben [1]) explodieren dann unter lautem Knall, wobei Löcher in die Papierdecke geschlagen werden [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1301.
[2]) „ „ 1302.

γ). Ueber die Verwertung des Jodstickstoffs im allgemeinen.

Frage 475. Was ist über die Verwertung des Jodstickstoffs im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Jodstickstoff hat nur ein wissenschaftliches Interesse und findet, ausser der Anwendung in der sog. Zauberkunst [1]), eine praktische Verwertung nicht.

[1]) Siehe Erkl. 1303.

Erkl. 1303. Die Zauberkünstler wenden den Jodstickstoff zur Erzeugung von Explosionen in der Weise an, dass sie denselben in kleinen Mengen entweder durch Berühren mit dem Zauberstab oder auf dem Boden zerstreut durch Darübergehen zur Explosion bringen. In letzterem Fall findet dann bei jedem Schritt ein lauter Knall statt.

2). Ueber die Stickstoffoxyhaloide.

Frage 476. Was ist über die Stickstoffoxyhaloide im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Die Stickstoffoxyhaloide werden entweder durch direkte Verbindung von Stickstoffdioxyd mit Halogenen oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorwasserstoff bezw. Bromwasserstoff [1]) gebildet. Dementsprechend unterscheidet man:

a). Stickstoffoxychlorüre und
b). Stickstoffoxybromüre.

[1]) Siehe Erkl. 1304.

Erkl. 1304. Oxyjodüre des Stickstoffs, bezw. Stickstoffoxyjodüre, sind bis jetzt noch nicht bekannt.

a). Ueber die Stickstoffoxychlorüre.

Frage 477. Welches sind die wichtigeren Stickstoffoxychlorüre?

Antwort. Die wichtigeren Stickstoffoxychlorüre sind folgende:

α). Nitrosylchlorür ($NOCl$),
β). Nitrosyldichlorür ($NOCl_2$) und
γ). Nitrylchlorür (NO_2Cl).

α). Ueber das Nitrosylchlorür im allgemeinen.

Formel = NOCl. Molekulargewicht = 65,5.

Frage 478. Durch was charakterisiert sich das Nitrosylchlorür im allgemeinen?

Erkl. 1305. Das Nitrosylchlorür führt auch noch die Bezeichnungen „chlorsalpetrige Säure" und „Nitrosylchlorid".

Erkl. 1306. Der Siedepunkt des reinen Nitrosylchlorürs (NOCl) wird in neuerer Zeit als bei — 18° liegend angegeben.

Erkl. 1307. Die Zersetzung des Nitrosylchlorürs durch Wasser wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underset{\text{Nitrosylchlorür}}{3\,NOCl} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3\,HCl} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Da sich aber das Stickstoffdioxyd (NO) an der atmosphärischen Luft sofort wieder weiter oxydiert:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2\,NO_2}$$

so treten bei der Zersetzung braune Dämpfe von Stickstofftetroxyd (NO_2) auf.

Erkl. 1308. Das Nitrosylchlorür setzt sich mit Basen analog folgender Gleichung um:

$$\underset{\text{Nitrosylchlorür}}{NOCl} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Salpetrigsaures Kalium}}{KNO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Antwort. Das Nitrosylchlorür [1] [NOCl], welches nur wenig Bedeutung hat, kann ähnlich wie das Nitrogentrioxyd [2] durch Vermischen von 2 Volumen Stickstoffdioxyd mit 1 Volumen Chlor direkt dargestellt werden:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Nitrosylchlorür}}{2\,NOCl}$$

Es bildet dann ein schwach gelblich gefärbtes Gas, welches sich beim Abkühlen des Gefässes mittels Eis und Kochsalz zu einer leicht flüchtigen, gelbroten, bei — 5° siedenden Flüssigkeit kondensiert [3].

Letztere wird durch Wasser in Chlorwasserstoff, Stickstoffdioxyd und Salpetersäure zersetzt [4] und bildet, mit wässeriger Lösung von Basen vermischt, Chlormetall, salpetrigsaures Salz und Wasser [5].

[1] Siehe Erkl. 1305.
[2] „ Antwort auf Frage 190 unter 2).
[3] „ die Erkl. 755, 756 und 1306.
[4] „ Erkl. 1307.
[5] „ „ 1308.

β). Ueber das Nitrosyldichlorür im allgemeinen.

Formel = $NOCl_2$.

Frage 479. Was kann man von dem Nitrosyldichlorür im allgemeinen hervorheben?

Erkl. 1309. Das Nitrosyldichlorür führt noch die Namen „Chloruntersalpetersäure" und „Nitroxydchlorid".

Erkl. 1310. Der Zerfall von Nitrosyldichlorür mit Wasser vollzieht sich wie folgt:

$$\underset{\text{Nitrosyldichlorür}}{3\,NOCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{NO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

Antwort. Das Nitrosyldichlorür [1] [$NOCl_2$ oder $N_2O_2Cl_4$] bildet sich ähnlich wie das Nitrosylchlorür, mit dem es auch in seinen Eigenschaften im allgemeinen übereinstimmt, direkt, wenn man Stickstoffdioxyd (NO) und Chlor (Cl) in gleichen Volumen miteinander mischt.

Es kann kaum rein dargestellt werden und ist daher auch wenig untersucht. Von viel Wasser wird es wie das Nitrosylchlorür in Chlorwasserstoff, Stickstoffdioxyd und Salpetersäure zersetzt [2].

[1] Siehe Erkl. 1309.
[2] „ „ 1310.

γ). Ueber das Nitrylchlorür.

Formel = NO_2Cl.

1). Ueber die Bildung des Nitrylchlorürs im allgemeinen.

Frage 480. Wie bildet sich das Nitrylchlorür?

Antwort. Das Nitrylchlorür[1] [NO_2Cl] bildet sich, wenn man:

1). ein Gemisch von Nitrogentetroxydgas (NO_2) und Chlor (Cl) durch eine schwach erhitzte Glasröhre leitet[2],

2). auf salpetersaures Silber ($AgNO_3$) bei 100° Chlor einwirken lässt[3],

3). salpetersaures Silber ($AgNO_3$) durch Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) zersetzt[4],

4). rauchende Salpetersäure (HNO_3) und Phosphorpentachlorür (PCl_5) oder[5]

5). rauchende Salpetersäure und Sulfurylhydroxylchlorid (HSO_3Cl) miteinander in Reaktion bringt[6])

und dann das entweichende, gelblich gefärbte Gas in Vorlagen bezw. U-förmig gebogenen Röhren durch Kältemischung verdichtet[7]).

[1]) Siehe Erkl. 1311.
[2]) „ „ 1313 unter 1).
[3]) „ „ 1313 „ 2).
[4]) „ „ 1313 „ 3).
[5]) „ „ 1313 „ 4).
[6]) „ „ 1313 „ 5).
[7]) „ die Erkl. 755 und 756.

Erkl. 1311. Das Nitrylchlorür (NO_2Cl) führt noch die Bezeichnungen „Salpetersäurechlorid“, „Nitroxylchlorid“ und „Nitroylchlorür“ (siehe Erkl. 1312).

Erkl. 1312. Die einwertige Atomgruppe NO_2 nennt man „Nitroyl“.

Erkl. 1313. Die in Antwort der Frage 480 aufgeführten Bildungsweisen des Nitrylchlorürs (NO_2Cl) werden durch folgende Umsetzungsgleichungen erläutert:

1). $2NO_2 + Cl_2 = 2NO_2Cl$
Stickstofftetroxyd, Chlor, Nitrylchlorür

2). $2AgNO_3 + 2Cl_2 = 2AgCl + O_2 + 2NO_2Cl$
Salpetersaures Silber, Chlor, Chlorsilber, Sauerstoff, Nitrylchlorür

3). $3AgNO_3 + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3NO_2Cl$
Salpetersaures Silber, Phosphoroxychlorid, Phosphorsaures Silber, Nitrylchlorür

4). $HNO_3 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + NO_2Cl$
Salpetersäure, Phosphorpentachlorür, Phosphoroxychlorür, Chlorwasserstoff, Nitrylchlorür

5). $HNO_3 + HSO_3Cl = H_2SO_4 + NO_2Cl$
Salpetersäure, Sulfurylhydroxylchlorid, Schwefelsäure, Nitrylchlorür

2). Ueber die Eigenschaften des Nitrylchlorürs im allgemeinen.

Frage 481. Was ist über die Eigenschaften des Nitrylchlorürs zu bemerken?

Antwort. Das Nitrylchlorür (NO_2Cl) bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbliches, scharf riechendes Gas, welches sich beim Einleiten in durch Kältemischung abgekühlte Vorlagen zu einer schwach gelben, an der Luft rauchenden Flüssigkeit kondensiert.

Das verflüssigte Nitrylchlorür ist sehr flüchtig, siedet bereits bei + 5°, kommt aber bei — 31° noch nicht zum Erstarren.

Durch Wasser wird das Nitrylchlorür leicht in Chlorwasserstoff und Salpetersäure zersetzt[1]), und zwar bei starker Verdünnung schon bei gewöhnlicher Temperatur[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1314. [2]) Siehe Erkl. 1315.

Erkl. 1314. Die Zersetzung des Nitrylchlorürs durch Wasser wird durch folgende Umsetzungsgleichung veranschaulicht:

$$NO_2Cl + H_2O = HCl + HNO_3$$
Nitrylchlorür, Wasser, Chlorwasserstoff, Salpetersäure

Erkl. 1315. Das Nitrylchlorür hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung. So liefert es mit erwärmtem salpetersaurem Silber ausser Chlorsilber Salpetersäureanhydrid (Stickstoffpentoxyd):

$$AgNO_3 + NO_2Cl = AgCl + N_2O_5$$
Salpetersaures Silber, Nitrylchlorür, Chlorsilber, Stickstoffpentoxyd

b). Ueber die Stickstoffoxybromüre.

Frage 482. Was ist über die Stickstoffoxybromüre im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1316. Das Nitrosylmonobromür wird in der Regel einfach „Nitrosylbromür" genannt.

Antwort. Wird Stickstoffdioxydgas in stark abgekühltes Brom geleitet, so bilden sich je nach der Menge des zugeführten Stickstoffdioxyds, bezw. je nach der Dauer der Zuführung des letzteren, drei verschieden zusammengesetzte Nitrosylbromüre, nämlich:

α). ein Nitrosyltribromür von der Formel $= NOBr_3$
β). ein Nitrosyldibromür „ „ „ $= NOBr_2$
γ). ein Nitrosylmonobromür[1]) „ „ „ $= NOBr$

[1]) Siehe Erkl. 1316.

α). Ueber das Nitrosyltribromür im allgemeinen.

Formel $= NOBr_3$.

Frage 483. Was ist von dem Nitrosyltribromür im allgemeinen erwähnenswert?

Erkl. 1317. Freies Brom ist in Wasser nur wenig löslich. Findet sich daher noch unverbundenes Brom im Nitrosyltribromür vor, so wird dasselbe beim Auflösen des letzteren in Wasser abgeschieden.

Erkl. 1318. Das Nitrosyltribromür wird durch Wasser wie folgt zersetzt:

$$NOBr_3 + 2H_2O = HNO_3 + 3HBr$$

Nitrosyltribromür — Wasser — Salpetersäure — Bromwasserstoff

Antwort. Lässt man auf Brom, welches bis unter 0° abgekühlt ist, so lange Stickstoffdioxyd einwirken, bis eine Probe von der dunklen Flüssigkeit sich unter Entfärbung in Wasser vollständig löst[1]), so ist alles Brom in Nitrosyltribromür übergeführt.

Letzteres hat bei 23° ein spezifisches Gewicht von 2,628, destilliert zwischen 40—50° unter teilweisem Zerfall in die bromärmeren Verbindungen über und zersetzt sich beim Verdünnen mit viel Wasser in Bromwasserstoff und Salpetersäure[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1317.
[2]) „ „ 1318.

β). Ueber das Nitrosylmonobromür und γ). das Nitrosyldibromür im allgemeinen.

Formel $= NOBr$. — Formel $= NOBr_2$.

Frage 484. Was ist von dem Nitrosylmonobromür und dem Nitrosyldibromür im allgemeinen bemerkenswert?

Erkl. 1319. Die Trennung der Nitrosylbromüre von einander mittels fraktionierter Destillation kann man auf folgende Weise ausführen:

Man giesst das Gemisch in eine Retorte, in deren Tubulus ein Thermometer eingesenkt,

Antwort. Leitet man in Brom, welches auf —7° bis —15° abgekühlt ist, so lange Stickstoffdioxydgas, bis von letzterem nichts mehr absorbiert wird, bezw. bis das Brom mit Stickstoffdioxyd vollständig gesättigt ist, so erhält man eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche aus Nitrosylmonobromür (NOBr) und Nitrosyldibromür ($NOBr_2$) besteht.

und welche mit einer U-förmigen Kondensationsröhre verbunden ist, die in einer Kältemischung steht und destilliert dann unter Beobachtung des Thermometers aus dem Wasserbad. Die Kondensationsröhre wechselt man dann unterhalb 30° zum ersten Mal und oberhalb 30° zum zweiten Mal. Man erhält dann zuerst Nitrosylmonobromür und zuletzt Nitrosyldibromür von ziemlicher Reinheit nnd dazwischen ein Gemisch beider Körper.

Unterwirft man dann letzteres Gemisch der fraktionierten Destillation, so geht bis 30° Nitrosylmonobromür (NOBr) und oberhalb 30° und besonders rein bei 46° Nitrosyldibromür ($NOBr_2$) über [1].

Beide Körper bilden dunkelbraune Flüssigkeiten, welche in eiskaltem Wasser untersinken und sich mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur analog der Oxychlorüre zersetzen.

[1]) Siehe Erkl. 1319.

23). Ueber die chemischen Verbindungen der Halogene mit Kohlenstoff.

Frage 485. Was ist über die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Halogenen im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Halogenen, welche nur indirekt gewonnen werden, existieren in grosser Zahl. Dieselben gehören aber ihrer Natur nach zu den organischen Verbindungen. Besonders erwähnenswert sind die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor [1]), von welchen man folgende hervorheben kann [2]):

a). C_2Cl_4 = Kohlenchlorür,
b). C_2Cl_6 = Kohlensesquichlorid,
c). CCl_4 = Kohlenchlorid,
d). $COCl_2$ = Kohlenoxychlorid.

[1]) Siehe Erkl. 1320.
[2]) „ „ 1321.

Erkl. 1320. Es sind auch entsprechende Bromkohlenstoffverbindungen dargestellt, von welchen der Tetrabromkohlenstoff von der Formel CBr_4 der wichtigere ist. Es ist dies ein farbloser fester, bei 91° schmelzender und ätherisch riechender Körper.

Von Jodkohlenstoffverbindungen ist bis jetzt nur Vierfach-Jodkohlenstoff von der Formel CJ_4 bekannt. Aber auch diese Verbindung hat nur eine untergeordnete Bedeutung.

Erkl. 1321. Ausser den neben angeführten Chlorkohlenstoffverbindungen kann noch eine solche von der Formel C_6Cl_6 angeführt werden. Dieselbe wird aber häufig ebenfalls „Kohlenstoffchlorür“ und „Einfach-Chlorkohlenstoff“ genannt. Auch führt sie noch den Namen „Kohlenstoffsemichlorid“ (Halbkohlenstoffchlorid).

a). Ueber das Kohlenchlorür im allgemeinen.

Formel = C_2Cl_4.

Frage 486. Was kann man von dem Kohlenchlorür hervorheben?

Antwort. Das Kohlenchlorür [1]) [C_2Cl_4] wird erhalten, wenn man durch eine mit Scherben gefüllte, glühende Porzellanröhre Kohlensesquichloriddampf (C_2Cl_6) leitet. Das letztere zerfällt dann in Kohlenchlorür und Chlor:

[1]) Siehe Erkl. 1322.

Erkl. 1322. Das Kohlenchlorür (C_2Cl_4) wird unter anderem auch noch „Kohlenstoffchlorid“, „Einfach-Chlorkohlenstoff“, „Perchlorvinylchlorür“ und „Tetrachloräthylen“ genannt. Letztere Bezeichnung deutet an, dass das Kohlen-

chlorür als Aethylen (C_2H_4, siehe dieses) betrachtet wird, in welchem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist.

Erkl. 1323. Das Kohlenchlorür wurde 1821 von *Faraday* entdeckt.

$$\underset{\text{Kohlensesquichlorid}}{C_2Cl_6} = \underset{\text{Kohlenchlorür}}{C_2Cl_4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Es verdichtet sich beim Abkühlen zu einer farblosen, ölähnlichen, bei 122° siedenden und in Wasser untersinkenden Flüssigkeit von 1,62 spezif. Gewicht[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1323.

b). Ueber das Kohlensesquichlorid im allgemeinen.

Formel = C_2Cl_6.

Frage 487. Was kann man von dem Kohlensesquichlorid erwähnen?

Erkl. 1324. Das Kohlensesquichlorid (C_2Cl_6) führt noch die Namen: Kohlenstoffsesquichlorid (Anderthalbfach - Chlorkohlenstoff), Perchloräthan. Letztere Bezeichnung deutet an, dass man es als Aethan (C_2H_6) betrachtet, in welchem der Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist.

Erkl. 1325. Das Kohlensesquichlorid wurde ebenfalls 1821 von *Faraday* entdeckt und zuerst von ihm und *Regnault* (siehe Erkl. 1327) genauer untersucht.

Antwort. Lässt man auf Aethylenchlorid[1]) [Aethylendichlorür, $C_2H_4Cl_2$] unter Erwärmung oder im Sonnenlicht Chlor einwirken, so bilden sich Chlorwasserstoff und Kohlensesquichlorid[2]);

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Kohlensesquichlorid}}{C_2Cl_6}$$

von welchen der Chlorwasserstoff entweicht, während das Kohlensesquichlorid zurückbleibt.

Es bildet eine farblose, kristallinische Masse von kampferartigem Geruch, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, bei 160° schmilzt, bei 180° siedet und sich dann rasch vollständig in Dampf verwandelt[3]).

[1]) Siehe Antwort der Frage 271 unter 4).
[2]) „ Erkl. 1324.
[3]) „ „ 1325.

c). Ueber das Kohlenchlorid im allgemeinen.

Formel = CCl_4.

Frage 488. Was ist von dem Kohlenchlorid im allgemeinen anzuführen?

Erkl. 1326. Das 1839 von *Regnault* (siehe Erkl. 1327) entdeckte Kohlenchlorid hat unter andern noch folgende Namen: Kohlenstoffsuperchlorid (Zweifach-Chlorkohlenstoff), Tetrachlorkohlenstoff, und von dem Methan (CH_4) die Bezeichnung Tetrachlormethan, d. i. Methan (siehe dieses), in welchem der Wasserstoff durch Chlor substituiert ist.

Antwort. Setzt man ein Gemisch von Methan[1]) [CH_4] und Chlor (Cl) dem Sonnenlicht aus, so entsteht Chlorwasserstoff und Kohlenchlorid[2]):

$$\underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} + \underset{\text{Kohlenchlorid}}{CCl_4}$$

[1]) Siehe Antwort der Frage 263 unter 5).
[2]) „ Erkl. 1326.

Leitet man Chlor und Schwefelkohlenstoffdampf durch eine glühende Porzellanröhre, so bilden sich Schwefelchlorür oder Chlorschwefel und Kohlenchlorid:

$$3\,Cl_2 + CS_2 = S_2Cl_2 + CCl_4$$

Chlor, Schwefelkohlenstoff, Schwefelchlorür, Kohlenchlorid

Lässt man Antimonchlorid auf Schwefelkohlenstoff einwirken, so erhält man Kohlenchlorid, Antimonchlorür und Schwefel[1]):

$$2\,SbCl_5 + CS_2 = CCl_4 + 2\,SbCl_3 + S_2$$

Antimonchlorid, Schwefelkohlenstoff, Kohlenchlorid, Antimonchlorür, Schwefel

Das Kohlenchlorid stellt eine farblose, ätherisch, aromatisch riechende Flüssigkeit dar. Es hat ein spezif. Gewicht von 1,56, siedet bei + 77°, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und wird durch alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd zersetzt [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1328.
[2]) „ „ 1329.

Erkl. 1327. *Hr. V. Regnault*, geb. 21. Juli 1810 zu Aachen, starb am 19. Januar 1878 zu Paris.

Erkl. 1328. Das Kohlenchlorid erhält man auch neben Chlorwasserstoff, wenn man Chloroform ($CHCl_3$) unter Zuleitung von Chlor bei Sonnenlicht destilliert:

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$$

Chloroform (Trichlormethan), Chlor, Kohlenchlorid (Tetrachlormethan), Chlorwasserstoff

Erkl. 1329. Die Zersetzung des Kohlenstoffchlorids durch Kaliumhydrat wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$CCl_4 + 6\,KOH = 4\,KCl + K_2CO_3 + 3\,H_2O$$

Kohlenchlorid, Kaliumhydroxyd, Chlorkalium, Kohlensaures Kalium, Wasser

d). Ueber das Kohlenoxychlorid oder Carbonyldichlorür im allgemeinen.

Formel = $COCl_2$.

Frage 489. Was ist von dem Kohlenoxychlorid im allgemeinen hervorzuheben?

Antwort. Setzt man ein Gemisch von gleichen Volumen Kohlenoxyd- und Chlorgas dem direkten Sonnenlicht aus, so vereinigen sich beide Körper zu einem Volumen Kohlenoxychlorid [1]) oder sog. Phosgengas [2]):

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Kohlenoxyd, Chlor, Kohlenoxychlorid

Leitet man Kohlenoxyd in eine kochende Lösung von Antimonchlorid, so bildet sich Kohlenoxychlorid, welches als Dampf entweicht, während das Antimonchlorid als Antimonchlorür zurückbleibt [3]):

$$CO + SbCl_5 = COCl_2 + SbCl_3$$

Kohlenoxyd, Antimonchlorid, Kohlenoxychlorid, Antimonchlorür

[1]) Siehe Erkl. 1330.
[2]) „ Antwort auf Frage 298 unter 4).
[3]) „ Erkl. 1331.

Erkl. 1330. Das Kohlenoxychlorid, welches 1812 von *Davy* entdeckt wurde, führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Chlorkohlenoxyd, Carbonylchlorür, Carbonyloxyd, Chlorkohlensäure, kohlensaures Kohlenstoffsuperchlorid, Kohlenstoffacisuperchlorid etc. etc.

Erkl. 1331. Grössere Mengen von Kohlenoxychlorid lassen sich am leichtesten in der Weise darstellen, dass man 20 Teile Chloroform mit 50 Teilen doppeltchromsaurem Kalium und 400 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einem mit Rückflusskühler (siehe Erkl. 1113) versehenen Destillationsapparat erwärmt.

Das Kohlenoxychlorid ist eine leicht bewegliche, farblose, erstickend riechende und die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche bei 0° ein spezif. Gewicht von 1,432 hat, bei 8° siedet, an der Luft raucht und sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und Kohlensäureanhydrid zersetzt:

$$COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2$$

Kohlen-oxychlorid, Wasser, Chlor-wasserstoff, Kohlensäure-anhydrid

J. Ueber den Schwefel.

Symbol = S. Atomgewicht = 32. (Zwei-, vier- und sechswertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Schwefels im allgemeinen.

Frage 490. Wie findet sich der Schwefel in der Natur?

Antwort. Der Schwefel [1]) [S], welcher eins der verbreitetsten Elemente ist, kommt in der Natur sowohl in freiem als auch in gebundenem Zustand, und zwar in grosser Menge vor.

Als gediegener Schwefel findet er sich eingesprengt als sog. Mehlschwefel etc. und kristallisiert bei Lüneburg, in Oberschlesien, Polen, Mähren, den Karpaten, Sicilien [2]) und der Romagna (Italien), in Spanien, der Türkei, Aegypten, Tunis, an vielen Orten Amerikas, Chinas und Japans, an den Ufern des Roten Meeres, bei Djemah und Ranga, und den Kratern erloschener Vulkane, den sog. Solfataren, so an denen des Aetnas, des Vesuvs und der Andes, besonders aber in Form wohlausgebildeter Kristalle in Italien bei Urbino, Reggio, Girgenti und in Kroatien bei Radoboy u. s. w.

In Verbindungen besonders mit den Metallen Kupfer, Blei, Zink, Silber, Quecksilber, Eisen, Antimon etc. kommt der Schwefel als sog. Kiese, Glanze und Blenden, welche wichtige Erze zum Ausbringen der Metalle sind, in ausgedehntem Mass vor.

Auch als Bestandteil der schwefelsau-

Erkl. 1332. Der Schwefel, dessen Symbol nach seiner lateinischen Benennung „Sulphur" gewählt ist, führt noch folgende Namen: englisch = Brimstone; französ. = Soufre; arabisch = Chibur, Kabrit; chinesisch = Ché-Lieou-hoâng; dänisch = Svolv; spanisch = Azufre; holländ. = Zwavel; indisch = Gundhuk; italienisch = Zolfo oder Solfo; persisch = Gowgrid; polnisch = Siarka; portugiesisch = Enxofre; russisch = Sura, Seva; im Sanskrit = Gandhaka; schwedisch = Svafvel; im Tamil = Gendagum; im Telegu = Ghendagum; und türkisch = Keukiourt.

Erkl. 1333. Aus Sicilien, dessen Schwefelgebiet sich in einer Mächtigkeit von 30—40 Metern über 5700 Quadratkilometer ausdehnt, stammt circa 9/10 alles im Handel befindlichen Schwefels. So betrug 1874 dort die Schwefelausfuhr die enorme Menge von 185 Millionen Kilogramm.

[1]) Siehe Erkl. 1332.
[2]) „ „ 1333.

Erkl. 1334. Bei Djemah erhebt sich mitten aus der Sandfläche ein 200 Meter hoher Schwefelhügel, welcher ähnlich einem Steinbruch durch Sprengen abgebaut wird.

Erkl. 1335. Die Ablagerung von Schwefel dauert ununterbrochen fort, indem sich einesteils von den aus Vulkanen, Erdspalten und schwefelwasserstoffhaltigen Mineralquellen etc. entweichenden Gasen, die Schwefeldämpfe direkt kondensieren, und andernteils sich die Schwefelverbindungen unter Ausscheidung von freiem Schwefel zersetzen:

$2H_2S$ +	O_2 =	$2H_2O$ +	S_2
Schwefelwasserstoff	Sauerstoff	Wasser	Schwefel

$4H_2S$ +	$2SO_2$ =	$4H_2O$ +	$3S_2$
Schwefelwasserstoff	Schwefligsäureanhydrid	Wasser	Schwefel

ren Salze des Calciums (Gips und Anhydrid), des Strontiums, des Baryums (Schwerspat) etc., welche stellenweis mächtige Gesteinsmassen bilden, sind grosse Schwefelmengen auf der Erde verbreitet.

Als Schwefelwasserstoff, Schwefeldampf und schweflige Säure entsteigt er fortwährend den Erdspalten, Vulkanen und Mineralquellen, so hauptsächlich in Sicilien, Island und der Insel Vulcano [1]).

Endlich trifft man den Schwefel als wesentlichen Bestandteil in vielen tierischen und pflanzlichen Stoffen, wie in allen Proteïnstoffen (Eiweisskörpern), den Haaren, der Wolle, der Hornsubstanz, den Gallenbestandteilen, gewissen ätherischen, durchdringend riechenden Oelen, als Senf-, Knoblauch- und Löffelkrautöl etc.

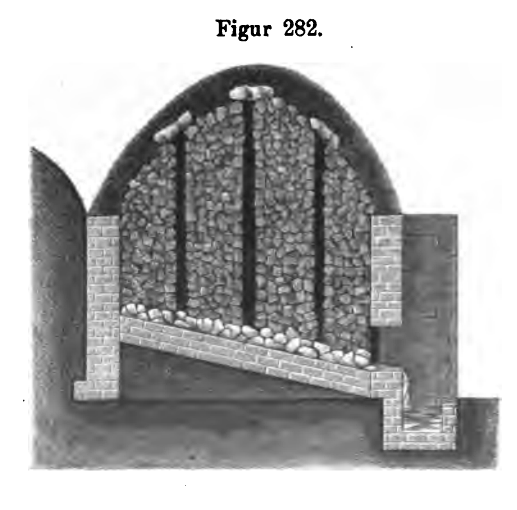
---

[1]) Siehe Erkl. 1334.
[2]) „ „ 1335.

2). Ueber die Gewinnung des Schwefels im allgemeinen.

Frage 491. Wie wird der Schwefel hauptsächlich gewonnen?

Figur 282.



Antwort. Der Schwefel wird im grossen hauptsächlich [1]) durch einfaches Ausschmelzen [2]) des reichhaltigeren (gediegenen) Schwefelerzes gewonnen, und zwar grösstenteils noch nach einem sehr rohen und mit grossen Verlusten verbundenen Verfahren [3]).

So legt man in Sicilien an Abhängen meist noch sog. Calcaroni an, siehe Figur 282. Dieselben sind 10 Meter breite, 2,5 Meter tiefe, ausgemauerte und unten mit einer durch Lehm verschlossenen Ablassöffnung versehene Gruben [4]). Diese werden zuerst mit einer Schicht ausgebrannten Erzes und hierauf so mit Schwefelgestein gefüllt, dass eine Anzahl Luftkanäle und ein kuppelförmiger Aufbau entsteht, welcher oben durch aufgeschüttetes, bereits ausgesaigertes

Erkl. 1336. Nicht unerhebliche Mengen Schwefel werden auch in der chemischen Industrie als Nebenprodukt gewonnen, so bei der Soda- und Jodfabrikation etc. (siehe Erkl. 1042).

---

[1]) Siehe Erkl. 1336.
[2]) „ „ 1337.
[3]) „ „ 1338.
[4]) „ „ 1340.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entegen.

☛ Das **vollständige**

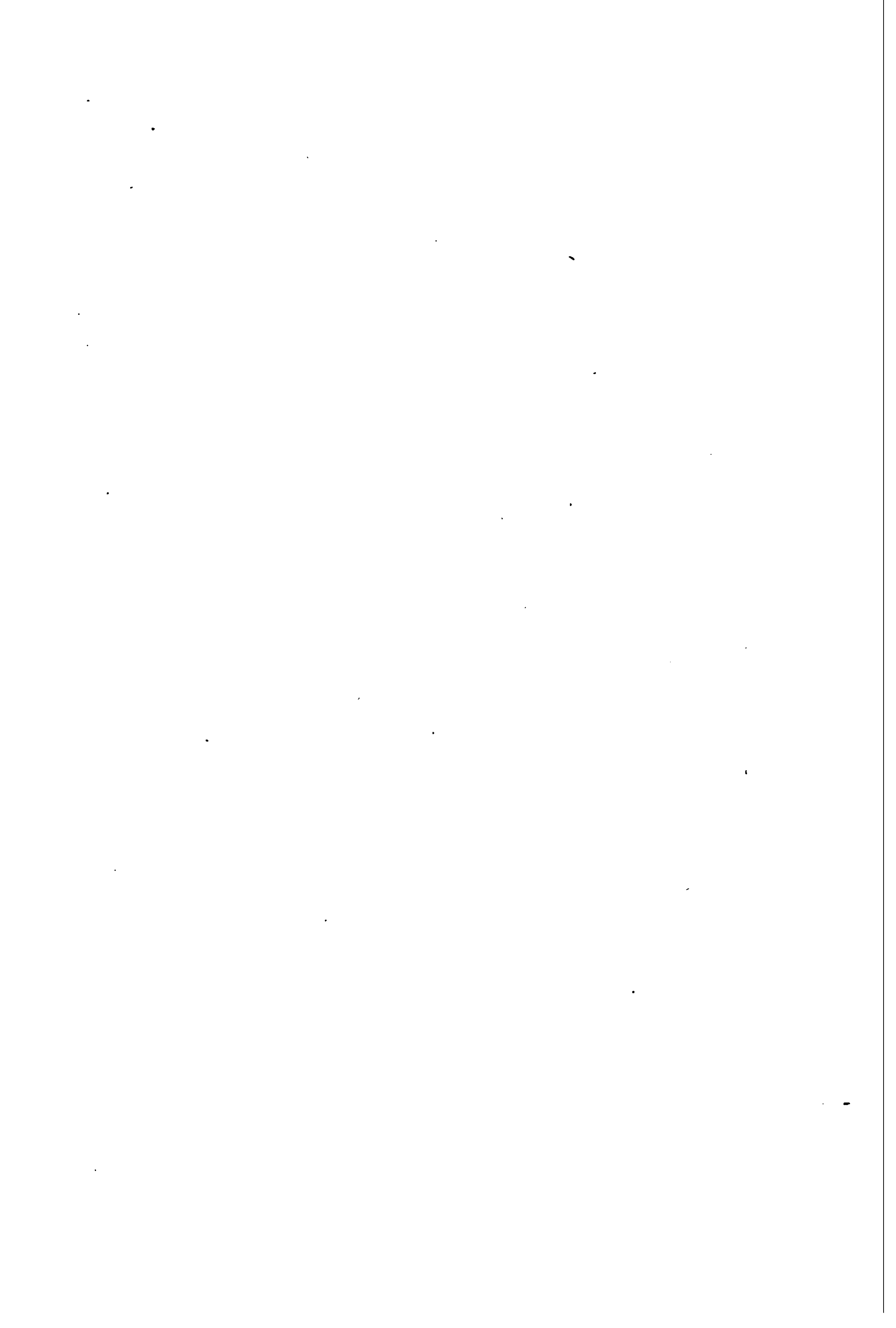
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

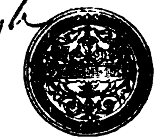
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



423. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie
und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 408. — Seite 481—496.
Mit 14 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 408. — Seite 481—496. Mit 14 Figuren.

Inhalt:
Ueber die Gewinnung des Schwefels (Fortsetzung). — Ueber die Reinigung oder das Raffinieren des Rohschwefels. — Ueber die Eigenschaften, die Verwertung und die Entdeckung des Schwefels im allgemeinen. — Ueber die chemischen Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff. — Ueber den Schwefelwasserstoff. — Ueber das Vorkommen und die Darstellung des Schwefelwasserstoffs im allgemeinen.

Stuttgart 1888.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser. Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1337. Zum Aussaigern des Schwefels benutzt man auch lange Dampfcylinder, in welchen das Schwefelerz durch eingeleiteten gespannten Dampf auf 130° erhitzt wird. Letzteres Verfahren wird sich in dem Mass in Italien verallgemeinern, als dort das Brennmaterial (die Steinkohlen) billiger wird. Ebenso hat man auch zum Ausziehen des Schwefels mit Erfolg Schwefelkohlenstoff verwendet.

Erkl. 1338. Das schwefelhaltige Gestein enthält durchschnittlich 10—20 %, selten 70 bis 80 % Schwefel. Da die Brennmaterialien in Italien teuer sind, so wird beim Ausschmelzen des Schwefels circa $^1/_2$ bis $^2/_5$ desselben zur Erzeugung der erforderlichen Wärme verbrannt (siehe Erkl. 1339).

Erkl. 1339. Früher benutzte man zum Ausbringen des Schwefels sog. Schachtöfen (Calcarelli), wie dieselben zum Brennen des Kalks in Gebrauch sind. Auch mittels dieser wurden aus Erzen von 30 % Schwefelgehalt nur 8 bis 10 % Rohschwefel gewonnen.

Erkl. 1340. Von den Calcaroni fassen die kleineren 100—160 Kubikmeter und die grösseren 800—1000 Kubikmeter. Letztere brennen ca. 2 Monate und liefern 10—15 % Rohschwefel.

Schwefelgestein und Erde gegen das Eindringen von Luft abgeschlossen wird. Ein auf diese Weise gefüllter Calcaroni wird durch in die Luftkanäle hineingebrachte und mit Schwefel getränkte, brennende Stroh- oder Heubündel entzündet. Hat sich dann das Feuer genügend verbreitet, so werden auch die Luftkanäle durch aufgelegte Steinplatten und Erde zugedeckt. Der sich infolge der Hitze aussaigernde und am Boden sammelnde Schwefel wird dreimal des Tags durch Oeffnen der Ausflussrinnen in pyramidenförmige, 50—60 Kilo haltende, feuchte Formen aus Pappelholz abgelassen und dann direkt als Rohschwefel oder nach vorangegangener Reinigung als Stangenschwefel etc. in den Handel gebracht.

---

3). Ueber die Reinigung oder das Raffinieren des Rohschwefels im allgemeinen.

Frage 492. Wie wird der Rohschwefel hauptsächlich gereinigt?

Antwort. Der Rohschwefel, welchen man durch einfaches Ausschmelzen aus schwefelhaltigem Gestein gewinnt, ist mehr oder weniger von erdigen und andern Beimengungen verunreinigt[1]). Da sich nun Schwefel unter Anwendung von Wärme leicht verflüchtigen und durch Abkühlen wieder kondensieren lässt, so wird auch der Rohschwefel von allen nicht flüchtigen Bestandteilen hauptsächlich durch Destillation gereinigt.

Diese sog. Raffinierung[2]) des Rohschwefels, welche vorzugsweise in Marseille stattfindet, wo 16 derartige, grössere Fabriken im Betrieb sind, wird unter Benutzung verschieden eingerichteter Apparate ausgeführt (s. Antw. der Frage 493).

Erkl. 1341. Schwefel, welcher durch Extraktion (siehe Erkl. 1342) mittels Schwefelkohlenstoff oder unter Anwendung von Apparaten gewonnen ist, in denen er von dem Erz direkt abdestilliert wird, bedarf zu vielen technischen Zwecken einer Raffinierung durch Destillation nicht mehr.

Erkl. 1342. Das Wort „Extraktion“ kommt von dem latein. „extraho“ = ausziehen, herausziehen, d. i. einem Körper durch geeignete Lösungsmittel gewisse Stoffe entziehen und so von andern mit ihm vermengten unlöslichen zu trennen.

Erkl. 1343. Das Wort „raffinieren“ kommt von dem französischen „raffiner“ = reinigen, läutern, feiner machen.

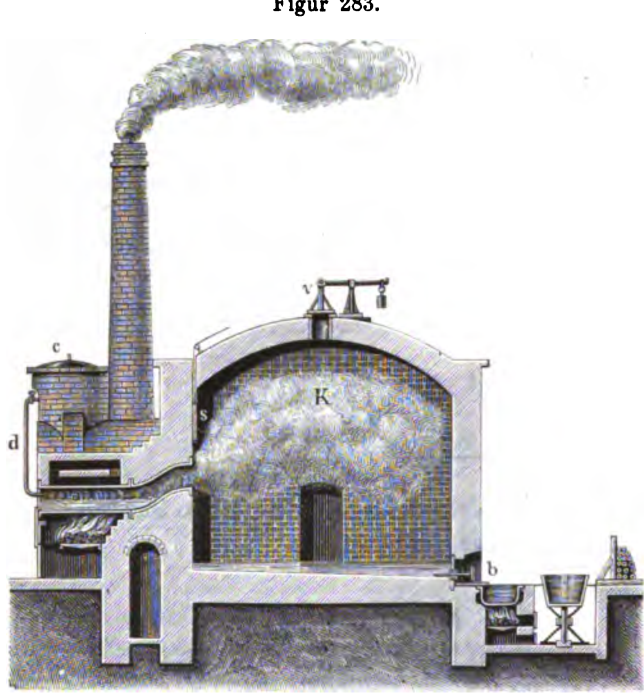
[1]) Siehe Erkl. 1341.
[2]) „ „ 1343.

Frage 493. Worin bestehen im wesentlichen die Einrichtung und der Gebrauch der zur Schwefelraffinierung am meisten verwendeten Apparate?

Antwort. Die Einrichtung und der Gebrauch der zur Schwefelraffinierung am meisten verwendeten Apparate sind im wesentlichen folgende:

1). Ueber einer Feuerung ist, wie die Fig. 283 veranschaulicht, ein gusseiserner Cylinder a eingemauert, welcher mit der oben mit dem Ventil v, unten mit der Ablassvorrichtung b und einer Thüre versehenen, gemauerten Kammer K in Verbindung steht und mittels des Schiebers s abgeschlossen werden kann. Ein bei c eingemauerter Kessel oder Vorwärmer, welcher von den abziehenden Feuergasen erhitzt wird, dient zur Aufnahme des Rohschwefels und ist durch die mit Hahn versehene Röhre d mit dem Destillationscylinder a verbunden.

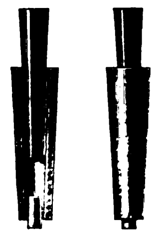
Figur 283.



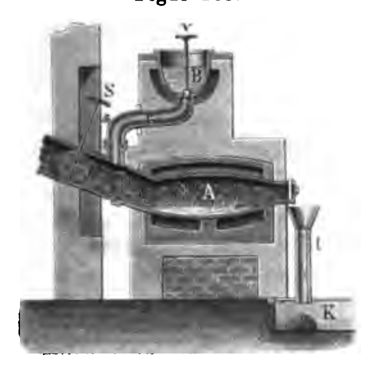
Der im Vorwärmer c geschmolzene Rohschwefel wird von Zeit zu Zeit in die stark erhitzte Eisenretorte a abgelassen und in letzterer in Dampf verwandelt, welcher dann in die Kammer K strömt, sich dort abkühlt und als feines Mehl oder sog. Schwefelblumen (Flores sulfuris) niederschlägt.

Wird aber die Destillation längere Zeit unter fortwährendem Auffüllen von Rohschwefel in den Vorwärmer c fortgesetzt, so erhitzen sich schliesslich die Wände der Kammer K so stark, dass der darin abgeschiedene Schwefel schmilzt. In letzterem Falle wird der am Boden angesammelte, gereinigte Schwefel durch Oeffnen des Zapfenlochs b in einen warm gehaltenen Kessel abgelassen, dann in angefeuchtete Buchsbaumholzformen, siehe Fig. 284, gegossen und nach dem Erstarren mittels Holzbolzen herausgestossen. Von dem auf diese Weise gewonnenen Schwefel kommt letzterer als sog. Stangenschwefel, und der pulverförmig erhaltene als Schwefelblumen in den Handel.

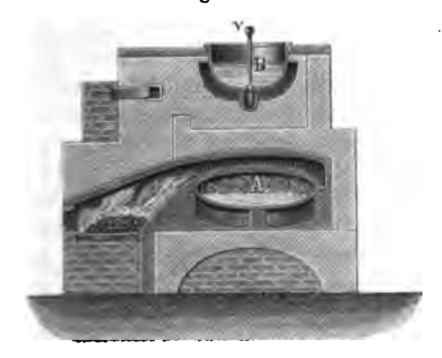
Figur 284.



Figur 285.



Figur 286.



2). Eine linsenförmige Eisenretorte A von 1,70 Meter Weite und 0,50 Meter Höhe ist, wie die Figuren 285 und 286 erläutern, derart in einem Feuerherd eingemauert, dass sie vom umziehenden Feuer zuerst oben erhitzt wird. Die Verlängerung derselben mündet in die aus Backsteinen gemauerte Kammer K, siehe Fig. 283, und kann mit der Klappe s verschlossen werden, damit beim Ausräumen der Rückstände aus der Destillationsretorte in den Trichter t, bezw. den Senkkasten K, siehe die Figuren 285 und 286, keine Luft in die Kondensationskammer eintreten kann. Ueber der Feuerung befindet sich noch ein zweiter, konisch geformter und mit dem Zapfenventil v versehener Vorwärmkessel B eingemauert, welcher durch die Röhre r mit der Destillationsretorte A in Verbindung steht und von den abziehenden Feuergasen erhitzt wird.

Der zu reinigende Rohschwefel wird nun zunächst in den sog. Vorwärmer B gebracht. Sobald dann der Schwefel geschmolzen ist, so wird derselbe von Zeit zu Zeit durch Aufziehen des Ventils v in die Destillationsretorte A abfliessen gelassen. Auf diese Weise können daher der Retorte ohne Unterbrechung der Destillation fortwährend und so lange neue Mengen von geschmolzenem Schwefel zugeführt werden, bis sich in der Retorte die zurückbleibenden Verunreinigungen des Rohschwefels derart angehäuft haben, dass dieselben nach dem Senkkasten K ausgeräumt werden müssen.

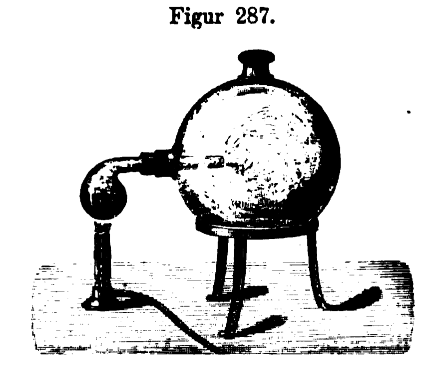
Frage 494. Wie kann man das Gewinnen und Raffinieren des Schwefels durch einen Versuch versinnlichen?

Antwort. Um das Gewinnen und Raffinieren des Schwefels durch einen Versuch zu versinnlichen, kann man unter anderm wie folgt verfahren:

Experiment 246. Man bringe einige Stückchen Roh- oder Stangenschwefel in eine kleine weithalsige Retorte, siehe Fig. 287, und schiebe dieselbe mit dem Hals in den mit einer Korkhülse ausgefütterten seitlichen Tubulus einer grossen Glaskugel, deren zweiter Tubulus mit einem Porzellandeckel lose verschlossen ist.

Erkl. 1344. Bei dem Kochen des Schwefels macht sich von Zeit zu Zeit ein schwaches Verpuffen oder Stossen bemerkbar; dasselbe ist aber durchaus gefahrlos. Immerhin hat man aber darauf zu achten, besonders wenn der Retortenhals etwas lang und eng ist, dass derselbe durch verdichteten Schwefel nicht verstopft wird.

Figur 287.



Erwärmt man dann die Retorte mit einem Dreibrenner anfangs gelinde, indem man an letzterem die Luftzufuhr so weit zudreht, dass russende und daher weniger heisse Flammen brennen, so schmilzt der Schwefel, um schliesslich, sobald man die Hitze der Flamme durch Vermehrung der Luftzufuhr steigert, bei 420° zu sieden und sich in Dampf zu verwandeln. Letzterer strömt dann in die Glaskugel, verdichtet sich dort infolge eintretender Abkühlung zu einem äusserst zarten Pulver, welches sich an den Wandungen des Gefässes als feines Mehl niederschlägt [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1344.

4). Ueber die Eigenschaften des Schwefels im allgemeinen.

Frage 495. Was ist über die Eigenschaften des Schwefels im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Schwefel ist in gewöhnlichem Zustand ein fester, gelber, bei sehr niedriger Temperatur fast farbloser Körper, welcher, wenn vollkommen rein, nahezu geschmack- und geruchlos erscheint. Er ist in Wasser nicht löslich, in Weingeist und Aether nur wenig, wie er auch die Wärme und Elektricität schlecht leitet, aber beim Reiben selbst negativ elektrisch wird.

Er hat die besondere Eigenschaft, in verschiedenen, allotropen Modifikationen aufzutreten, von welchen sich in Bezug auf das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff zwei Gruppen, nämlich 1). die löslichen und 2). die unlöslichen [1]) Modifikationen, und in Bezug auf Kristallisation die folgenden drei Allotropien [2]):

a). oktaedrischer Schwefel,
b). monokliner oder prismatischer Schwefel und
c). amorpher Schwefel

unterscheiden lassen.

In chemischer Hinsicht zeigt der Schwefel ein dem Sauerstoff vielfach ähnliches Verhalten, wie auch seine Verbindungen mit andern Elementen eine den entsprechenden Oxyden analoge Zusammensetzung haben.

Der Schwefel lässt sich mit den meisten Elementen direkt verbinden, jedoch nur

[1]) Siehe Erkl. 1345. [2]) Siehe Erkl. 1346.

Erkl. 1345. Die unlösliche Modifikation des Schwefels frei von löslichem Schwefel unmittelbar zu erhalten, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Es tritt nämlich der unlösliche nur mit löslichem Schwefel gemengt auf und bleibt zurück, wenn man letzteren mittels Schwefelkohlenstoff aus dem Gemisch auszieht.

Erkl. 1346. Die Eigenschaft des Schwefels, in mehreren allotropischen Modifikationen oder verschiedenen Zustandsformen aufzutreten (siehe Erkl. 244), wird durch die Annahme erklärt, dass das Schwefelmolekul in den verschiedenen Zuständen auch aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen zusammengesetzt ist.

Letzteres wird nun ganz besonders durch das Verhalten des Schwefeldampfes bestätigt. Oberhalb des Siedepunkts bei 500° beträgt nämlich die Dampfdichte des Schwefels = 96 (Wasserstoff = 1), das Molekulargewicht also = 192. Da nun das Atomgewicht des Schwefels 32 beträgt, so muss das Schwefelmolekul in diesem Falle aus 6 Atomen bestehen ($6 \times 32 = 192$). Wird aber der Schwefeldampf weiter erhitzt, so tritt wieder Dissociation oder Zerlegung des ursprünglichen 6atomigen Schwefel-

molekuls ein, indem die Dampfdichte von 700° an stetig abnimmt, bis sie bei 834° = 32 erreicht, konstant wird, und dieses auch noch bei 1160° bleibt. Es beträgt daher von 834° aufwärts das Molekulargewicht des Schwefeldampfes = 64 (2 × 32 = 64). Das Schwefelmolekul ist also in letzterem Falle aus 2 Atomen zusammengesetzt.

Man kann daher annehmen, dass ein Molekul Schwefeldampf bei 500° aus 6 Atomen und bei 1000° aus 2 Atomen zusammengesetzt ist, und dass die Dissociation der Molekule nach folgender Gleichung verläuft:

$$S_6 = 3\,S_2$$

schwierig und unvollkommen mit dem Wasserstoff.

Mit Chlor und vielen Metallen vereinigt sich der Schwefel unter Feuerschein. Kupfer und Silber verbrennen daher in Schwefeldampf, ähnlich wie Eisen in Sauerstoff, mit grosser Lebhaftigkeit. Auch ohne Anwendung von Wärme geht der Schwefel mit Eisen oder Kupfer, wenn beide Elemente fein zerteilt und mit wenig Wasser zusammengerieben werden, eine Verbindung ein, und zwar unter erheblicher Wärmeentwickelung.

Der Schwefel verbrennt, wenn er entzündet wird, an der Luft mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid (SO_2). Diese Verbrennung vollzieht sich besonders lebhaft und unter prachtvoll blauem Licht, wenn dieselbe in reinem Sauerstoffgas vor sich geht [1].

Auch mit vielen Metalloxyden und Metallhydroxyden geht der Schwefel leicht Verbindungen ein und wird er besonders von den Hydroxyden der Alkalimetalle in reichlichem Mass gelöst.

[1]) Siehe Antwort der Frage 52.

Frage 496. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften des oktaedrischen oder gewöhnlichen Schwefels?

Figur 288.



Natürlich kristallisierter Schwefel von Cataldo in Sicilien. (Aus der Sammlung des Progymnasiums zu Homburg.)

Antwort. Der oktaedrische oder gewöhnliche Schwefel, auch rhombischer Schwefel genannt [1]), welcher auch rhombisch kristallisiert (in Oktaedern) natürlich vorkommt, siehe die Figuren 288 und 289, ist ein citronenähnlich gelb (schwefelgelb) gefärbter spröder Körper von 2,07 spezifischem Gewicht.

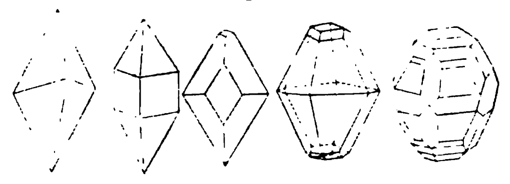
Er zeigt in der Wärme die auffallende Erscheinung, bei 111,5° eine bewegliche, hellgelbe und spezifisch leichte Flüssigkeit zu bilden, die von 120° ab dicker und dunkler und dann bei 250° so zähe wird, dass sie sich nicht mehr ausgiessen lässt, aber bei weiter fortgesetzter Temperatursteigerung sich von neuem verflüssigt, in der Nähe von 300° wiede vollkommen beweglich wird, um endlic bei 448,4° zu sieden und in orange gelben Dampf überzugehen.

Der oktaedrische Schwefel löst sich

[1]) Siehe Erkl. 1347.



Figur 289.



Grundformen des rhombischen oder oktaedrischen Schwefels.

Erkl. 1347. Der oktaedrische oder rhombische Schwefel wird auch noch orthorhombischer Schwefel genannt.

Erkl. 1348. Ueber die Löslichkeit des oktaedrischen und prismatischen Schwefels werden folgende Angaben gemacht:

Nach *Payen* lösen

100 Teile:		bei Siedehitze: Schwefel:	bei 16°:
Schwefelkohlenstoff	=	73,46	38,70
Aether	=	0,54	0,19
Steinkohlenteeröl (rektifiziertes)	=	26,98	1,51
Benzol	=	17,04	1,79
Terpentinöl	=	16,16	?
Alkohol (absoluter)	=	0,42	0,12

Nach *Cossa* lösen 100 Teile Schwefelkohlen- m Siedepunkt von 46,8° bei:

— 11,0°	=	16,54	Teile Schwefel
— 6,0°	=	18,75	„ „
0,0°	=	23,99	„ „
+ 15,0°	=	37,15	„ „
18,5°	=	41,65	„ „
22,0°	=	46,05	„ „
38,0°	=	94,57	„ „
48,5°	=	146,21	„ „
55,0°	=	181,34	„ „

Für Chloroform wird die Löslichkeit des Schwefels bei 22° auf 1,25 Teile angegeb en.

Auch über die Löslichkeit des Schwefe ls in fetten Oelen wurden Untersuchungen angest ellt. So hat *Pohl* gefunden, dass Leinöl bei

$25° = 0{,}630\ \%$
$60° = 1{,}852\ \%$
$95° = 2{,}587\ \%$
$130° = 4{,}935\ \%$
$160° = 9{,}129\ \%$

Schwefel auflöst, welcher sich beim langsamen Abkühlen von heiss gesätt igten Lösungen wieder kristallinisch ausscheidet.

mehr oder weniger in Steinkohlenteeröl, Benzol, Terpentinöl, Aether, Chloroform, wasserfreiem Alkohol etc., besonders leicht aber und in grosser Menge in Schwefelkohlenstoff [1]), aus welchem er sich auch besonders schön kristallisiert wieder ausscheidet [2]).

Durch langsame oder rasche Abkühlung nach dem Schmelzen oder durch längere Einwirkung von Wärme oder Licht lässt sich der oktaedrische oder gewöhnliche Schwefel in eine andere Modifikation überführen.

Der Schwefel ist in der oktaedrischen Modifikation, in welche alle andern schliesslich von selbst übergehen, bei gewöhnlicher Temperatur und vor Licht geschützt, vollkommen beständig, wie auch aller Schwefel ausnahmslos sich nur als solcher in der Natur vorfindet.

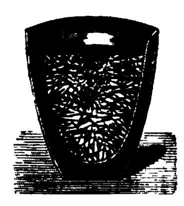
---

[1]) Siehe Erkl. 1348.
[2]) „ Experiment 247.

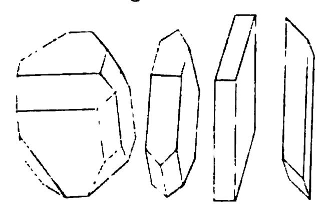
Frage 497. Worin besteht das Wesentlichste des monoklinen oder prismatischen Schwefels im allgemeinen?

Antwort. Erhitzt man gewöhnlichen oder oktaedrischen Schwefel längere Zeit auf 100—110°, steigert dann die Wärme

Figur 290.



Figur 291.



Grundformen des monoklinen oder prismatischen Schwefels.

Erkl. 1349. In etwas kürzeren, jedoch besser ausgebildeten Kristallen erhält man den prismatischen Schwefel, wenn man Terpentinöl durch Kochen mit grossem Ueberschuss von Schwefel sättigt und dann die klar abgegossene, siedend heisse Lösung rasch abkühlt.

Erkl. 1350. Bei dem Uebergang von oktaedrischem in prismatischen Schwefel wird Wärme gebunden, während letztere im umgekehrten Fall wieder frei wird. Betupft man z. B. frisch gewonnenen, prismatischen Schwefel mit einer kleinen Menge einer Lösung von oktaedrischem Schwefel, so geht aller prismatische Schwefel sofort in die oktaedrische Modifikation über, und zwar unter einer Temperatursteigerung von 12,1°.

bis zum Schmelzen, so finden sich, wenn man nach dem oberflächlichen Erkalten die entstandene Decke durchstösst und den noch flüssigen Teil Schwefel herausgiesst, im Innern des Gefässes an den Wandungen, siehe Fig. 290, ausgebildete Kristalle von sog. monoklinem oder prismatischem Schwefel ausgeschieden [1]).

Derselbe bildet in frischem Zustand bernsteingelbe, durchsichtige und biegsame, prismatische oder monokline Kristalle, siehe Fig. 291, hat ein spezif. Gewicht von 1,982 und schmilzt bei 120°.

Der monokline oder prismatische Schwefel ist wie der oktaedrische Schwefel leicht löslich, besonders in Schwefelkohlenstoff. Er ist äusserst unbeständig und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit wieder in die oktaedrische Modifikation über. Es werden daher die Kristalle des monoklinen Schwefels schon nach wenigen Tagen spröde und undurchsichtig, indem sich dieselben in kleine Kriställchen der oktaedrischen Form spalten, wobei wieder das spezifische Gewicht auf 2,07 steigt und der Schmelzpunkt auf 111,5 fällt [2]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1349.
[2]) „ „ 1350.

Frage 498. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich der amorphe Schwefel?

Antwort. Wird gewöhnlicher Schwefel oder eine Lösung desselben der Einwirkung direkter Sonnenstrahlen oder des elektrischen Lichts ausgesetzt, so verliert ein Teil des Schwefels seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und bleibt daher bei Behandlung mit letzterem als feines Pulver, d. i. amorpher Schwefel, zurück.

Erhitzt man Schwefel längere Zeit auf 445° und kühlt denselben dann rasch ab, indem man ihn in eiskaltes Wasser fliessen lässt, so bildet derselbe eine dunkelbernsteingelbe, durchsichtige, zähe, gummiartige, plastische Masse, welche

Erkl. 1351. Dass auch kleine Mengen anderer Stoffe die Beschaffenheit des Schwefels wesentlich zu beeinflussen vermögen, zeigen folgende von *Mitscherlich*, *Magnus* und *Dietzenbacher* zuerst gemachten Beobachtungen:

Wird Schwefel $^1/_{3000}$ Teil Talg oder anderes Fett zugesetzt und dann zum Kochen erhitzt, so bildet er bei raschem Abkühlen eine tief rubinrote, bei mehr Fettzusatz schwarze, zähe Masse. Eine ähnliche Einwirkung üben Kautschuk, Guttapercha, Kolophonium und unter Umständen auch Zucker, Stärke etc. auf Schwefel aus.

Versetzt man auf 180° erhitzten Schwefel mit $^1/_{400}$ Jod, giesst dann die Schmelze auf eine Glas- oder Porzellanplatte, so erhält man eine schwarze, metallglänzende elastische und sich zu Abdrücken gut eignende Masse, welche tagelang zähe bleibt und von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst wird.

Aehnlich wirkt Brom bei 200° und Chlor bei 240°. Durch ersteres wird die Masse wachsgelb und plastisch, und durch letzteres fadenziehend weich, und in beiden Fällen grösstenteils unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Auch Zucker- und Holzkohle, zu $^1/_{1000}$ dem Schwefel zugesetzt, verwandeln denselben bei 270° in eine beim Erkalten blauschwarze, elastische und teilweis unlösliche Masse.

zum grossen Teil aus amorphem oder sog. plastischem Schwefel besteht.

Die gleiche Veränderung von oktaedrischem Schwefel in amorphen Schwefel tritt teilweise ein, wenn Schwefeldampf rasch kondensiert wird, wie dieses bei der Darstellung sog. Schwefelblumen der Fall ist, oder wenn der Schwefel aus Verbindungen ausgeschieden wird [1]).

Der amorphe oder plastische Schwefel hat ein spezifisches Gewicht von 1,957, schmilzt oberhalb 120° und ist wie der monokline oder prismatische Schwefel unbeständig, indem er bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit und beim Erwärmen auf 95° augenblicklich und zwar unter Freiwerden von Wärme in gewöhnlichen oder oktaedrischen Schwefel übergeht und spröde wird.

In Schwefelkohlenstoff ist der amorphe Schwefel in reinem, pulverförmigem Zustand vollständig, in plastischer Form aber nur teilweise unlöslich.

[1]) Siehe Erkl. 1351.

Frage 499. In welcher Weise kann man die Kristallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff demonstrieren?

Figur 292.



Antwort. Löst man Schwefel in Schwefelkohlenstoff und erhitzt dann längere Zeit die Lösung, so kristallisiert nach dem Abkühlen aus letzterer prismatischer und oktaedrischer Schwefel aus.

Dieses Kristallisieren des Schwefels aus einer erhitzten Schwefelkohlenstofflösung in zwei Modifikationen, bezw. das Entstehen derselben nebeneinander, kann man auf folgende Weise demonstrieren:

Experiment 247. Man fülle eine starkwandige und einerseits zugeschmolzene Glasröhre zur Hälfte mit 2 Teilen reinem Schwefel und 1 Teil Schwefelkohlenstoff, ziehe hierauf das andere Ende der Röhre zu einer Spitze aus und breche letztere dann wieder soweit ab, dass eine kleine Oeffnung entsteht. Alsdann erwärme man die so gefüllte Röhre, senkrecht stehend und mit der Spitze nach oben gekehrt, gelinde, damit die atmosphärische Luft durch Schwefelkohlenstoffdampf aus der Röhre verdrängt wird, und schmelze dann rasch auch die Spitze an letzterer zu.

Erhitzt man nun die verschlossene Röhre

Erkl. 1352. Da Schwefelkohlenstoff bereits bei 46,8° siedet, so entsteht beim Erhitzen des eingeschmolzenen Schwefelkohlenstoffs auf 80° ein bedeutender Druck in der Röhre. Man thut daher bei Ausführung des Experiments 242 gut, die mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel gefüllte Röhre in einem Tuch eingewickelt zu erwärmen, um beim Zerspringen vor Glassplittern geschützt zu sein.

Erkl. 1353. Die Kristallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff kann man auch in der Weise veranschaulichen, dass man in einem verkorkten Glaskolben zerriebenen Stangenschwefel mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff längere Zeit in Berührung lässt, dann die so erhaltene, gesättigte Lösung nach dem Absetzen von dem unlöslichen und überschüssigen Schwefel in eine Porzellanschale klar abgiesst und letztere lose bedeckt ruhig stehen lässt. Nach wenigen Stunden ist dann aller Schwefelkohlenstoff verdunstet und in der Schale bleibt der Schwefel in Form oktaedrischer Kristalle des rhombischen Systems zurück.

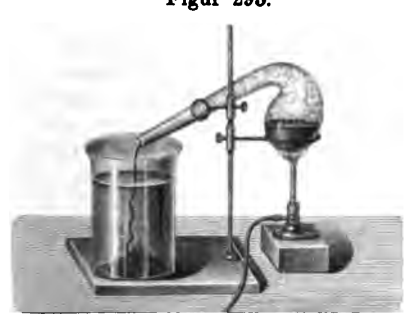
längere Zeit auf etwa 80—85° C., indem man dieselbe in ein Wasserbad legt[1]), und kühlt sie dann in aufrechter Haltung durch einen kalten Wasserstrahl rasch ab, so scheidet sich aus der Flüssigkeit in Form langer, durchsichtiger Kristalle prismatischer Schwefel ab.

Trennt man jetzt letzteren sofort von der Flüssigkeit, indem man die Röhre umkehrt, siehe Fig. 292, so entstehen zuerst noch einige Prismen, dann aber rasch und unter merklicher Wärmeentwickelung rhombische oder oktaedrische Schwefelkristalle[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1352.
[2]) „ „ 1353.

Frage 500. Wie kann man die Verwandlung des gewöhnlichen in plastischen Schwefel experimentell veranschaulichen?

Figur 293.



Erkl. 1354. Die Ueberführung von gewöhnlichem in plastischen Schwefel kann man einfacher wie folgt demonstrieren:

Man erhitzt ein haselnussgrosses Stück Stangenschwefel so lange, bis die Masse erst dünnflüssig, dann zähe und dunkler und schliesslich bei weiterem Erhitzen wieder dünnflüssig geworden ist, und giesst nun die Schmelze unter kreisförmiger Bewegung des Reagenscylinders in kaltes Wasser.

Antwort. Experiment 248. Man erhitze in einer kurzhalsigen, kleinen Retorte, unter deren Mündung ein mit eiskaltem Wasser gefülltes Becherglas getellt ist, siehe Fig. 293, gewöhnlichen Schwefel erst zum Schmelzen und dann unter Verstärkung der Flamme zum lebhaften Sieden.

Der entweichende Schwefeldampf verdichtet sich vorerst und so lange, als der Retortenhals sich noch nicht genügend erhitzt hat, in letzterem zu festem und bald darauf zu flüssigem Schwefel, welcher dann langsam in das mit kaltem Wasser gefüllte Becherglas fliesst.

Bringt man dann durch Rühren das Wasser in drehende Bewegung, so erhält man den sich abkühlenden Schwefel in Gestalt spiralförmig gewundener, höchst elastischer Fäden[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1354.

Frage 501. Wie kann man das Verhalten des Schwefels zu Metallen experimentell erläutern?

Antwort. Manche Metalle, wie Eisen, Kupfer, Silber etc., verbinden sich mit Schwefel unter beträchtlicher und sich

Erkl. 1355. Die Eigenschaft des Schwefels, sich in feinzerteiltem Zustand bei Gegenwart von Feuchtigkeit mit gepulvertem Eisen unter bedeutender Wärmeentwickelung zu verbinden, dient zu manchen Spielereien. So kann man künstliche Vulkane in der Weise erzeugen, dass man im Freien grössere Mengen eines Gemisches von Eisenfeilspänen und Schwefelblumen kegelförmig aufschichtet und dann mit Erde bedeckt. Ein derartiger Haufen fängt dann in ein bis zwei Tagen an, je nachdem feuchte Witterung herrscht, stark zu rauchen. Bei grösserer Quantität steigert sich die Wärme oft so stark, dass Funken ausgestossen werden.

Figur 294.



Erkl. 1356. Wendet man bei nebenstehendem Experiment 250 recht feingepulverte Metalle an, so verteilen sich dieselben beim Einschütten staubförmig und setzen sich an der Kolbenwandung ab. Es tritt dann eine prachtvolle Feuererscheinung ein, indem die an allen Teilen des Kolbens haftenden Metallteilchen sofort ins Glühen geraten, so dass der ganze Kolben rotglühend erscheint.

Erkl. 1357. Will man zu nebenstehendem Experiment 250 Kupfer- oder Silberblechstreifen verwenden, so müssen dieselben entweder vor dem Einsenken in den Schwefeldampf erwärmt oder so tief in den Glaskolben geschoben werden, dass sie in den am Boden befindlichen, heissen, geschmolzenen Schwefel reichen.

oft bis zur Feuererscheinung steigernden Wärmeentwickelung.

Dieses Verhalten des Schwefels zu Metallen kann man wie folgt experimentell erläutern:

Experiment 249. Man mische durch inniges Zerreiben 22 Teile recht feiner Eisenfeilspäne unter Zusatz von 7 Teilen Wasser mit 15 Teilen Schwefel und lasse dann die erhaltene und zu einem kegelförmigen Haufen geformte, graue Masse ruhig stehen. Nach kurzer Zeit erhitzt sich dann die Masse und verwandelt sich unter lebhafter Dampfentwickelung in ein gleichförmiges, schwarzes Pulver von Schwefeleisen [1]:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{2\,FeS}$$

Experiment 250. Man erhitze mittels eines Dreibrenners, siehe Fig. 294, in einem Glaskolben etwas Schwefel bis zum Sieden, bezw. zu starker Dampfentwickelung.

Schüttet man dann in den Schwefeldampf feine Eisen- oder Kupferfeilspäne, oder durch Wasserstoff reduziertes, feinzerteiltes Kupfer [2]), dünne Kupferdrehspäne oder zusammengeballtes unechtes Blattgold [3]), so verbrennen diese Metalle in Form einer schönen Feuergarbe zu Schwefelmetallen.

Hält man mittels eines eisernen Löffels ein Stückchen brennendes Natrium in den Schwefeldampf, so findet die Verbindung von Schwefel und Natrium, bezw. die Verbrennung des letzteren unter intensiver Lichtentwickelung statt, wobei sich der eiserne Löffel so stark erhitzt, dass auch er zum Glühen kommt und als Schwefeleisen abschmilzt.

[1]) Siehe Erkl. 1355.
[2]) „ „ 1356.
[3]) „ „ 1357.

Frage 502. Durch welche Versuche kann man die Verbindbarkeit des Schwefels mit Metalloxyden und -hydroxyden veranschaulichen?

Antwort. Die leichte Verbindbarkeit des Schwefels mit Metalloxyden und -hydroxyden kann man unter anderm

durch folgende Versuche veranschaulichen [1]):

Experiment 251. Man zerreibe 3 Teile Bleioxyd, sog. Bleiglätte, mit 1 Teil gepulvertem Schwefel und erhitze das Gemenge in einem bedeckten Porzellantiegel. Ein Teil des Schwefels verbindet sich dann mit dem Sauerstoff des Bleioxyds und verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid, während ein anderer Teil des Schwefels sich mit dem Blei zu Bleisulfid vereinigt:

$$4\,PbO + 3\,S_2 = 2\,SO_2 + 4\,PbS$$

Bleioxyd	Schwefel	Schwefligsäureanhydrid	Bleisulfid

Experiment 252. Man schütte 4 Teile Schwefelpulver in eine Lösung von 4 Teilen Kaliumhydroxyd und 12 Teilen Wasser und erhitze das Gemenge unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers längere Zeit zum Kochen.

Der Schwefel wird dann von dem Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumpentasulfid, unterschwefligsaurem Kalium und Wasser zu einer gelbrot gefärbten Flüssigkeit allmählich gelöst:

$$6\,KOH + 6\,S_2 = 2K_2S_5 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Kaliumhydroxyd	Schwefel	Kaliumpentasulfid	Unterschwefligsaures Kalium	Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1358.

Erkl. 1358. Die nebenstehenden Experimente 251 und 252 müssen entweder im Freien oder unter einem guten Abzug ausgeführt werden, indem die bei denselben entweichenden Gase lästig sind und auch auf die Gesundheit nachteilig wirken.

5). Ueber die Verwertung des Schwefels im allgemeinen.

Frage 503. Was ist über die Verwertung des Schwefels zu bemerken?

Antwort. Der Schwefel findet eine ausserordentlich ausgedehnte und mannigfache Nutzanwendung. So verwertet man denselben in der Technik zur Darstellung von Zündhölzern, Fassbrand, Schiesspulver, Feuerwerkssätzen und Feuerlöschdosen [1]), dann zur Fabrikation von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Zinnober, Schwefelleber, Schwefeleisen, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Ultramarin und anderer wichtiger chemischer Produkte, sowie zum Vulkanisieren und Hornisieren des Kautschuks.

Auch zur Anfertigung von Formen, Abgüssen, Schmucksachen etc. und fester

[1]) Siehe Erkl. 1359.

Erkl. 1359. Die Masse der Bucherschen Feuerlöschdosen besteht aus 66 Teilen Salpeter, 30 Teilen Schwefel und 4 Teilen Holzkohlenpulver. Ihre Wirksamkeit beruht darauf, dass bei ihrer Verbrennung eine grosse Menge schwefliger Säure gebildet wird, welche der atmosphärischen Luft infolge höherer Oxydation sehr rasch den Sauerstoff entzieht, wodurch in dem betreffenden Raum das Feuer erstickt, bezw. ein Fortbrennen erschwert wird.

Erkl. 1360. Der Schwefel gibt beim Zusammenschmelzen:

mit Eisenoxydpulver einen harten Kitt zum Festgiessen der Eisenschrauben in die Telegraphenisolierungskapseln;

mit feinem Sand oder Glaspulver eine säurefeste Masse und

mit Quarzmehl und Farbensubstanzen ein zu Broschen, Stockknöpfen etc. geeignetes Material; z. B. 25 Teile Schwefel, 15 Teile Quarzmehl und 4 Teile Zinnober bezw. Chromoxyd, oder 14 Teile Schwefel, 7 Teile gemahlenen Braunstein, 5 Teile Smalte und 2 Teile Zinnober. — Als Eisenkitt eignet sich eine mit Wasser anzurührende Mischung von 100 Teilen Eisenfeile, 5—10 Teilen Schwefel und 3—5 Teilen Salmiak.

Erkl. 1361. Nach neueren Angaben soll 1/5 alles Schwefels zur Bekämpfung der Traubenkrankheit verwendet werden. — Es soll nach *Pollaci* der von den niederen pflanzlichen Organismen erzeugte Wasserstoff mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff bilden und letzterer dann auf Oidium tödlich wirken. Andere hingegen schreiben die pilztötende Wirkung der dem Schwefelpulver stets anhaftenden schwefligen Säure zu. *Robert* hat denn auch zu diesem Zweck Schwefelpulver absichtlich mit schwefliger Säure imprägniert und dasselbe dann unter dem Namen „Sulfozon" in den Handel gebracht.

Erkl. 1362. Der Schwefel führt im Handel, je nach seiner Beschaffenheit, auch verschiedene Namen. Hiervon sind zu erwähnen:

1). Sulfur caballīnum, Sulfur grisĕum, Ross- oder grauer Schwefel. Es sind dieses die bei der Sublimation erhaltenen und aus erdigen Bestandteilen bestehenden Rückstände von verschiedenem Schwefelgehalt.

2). Sulfur citrinum, Sulfur in bacŭlis oder Stangenschwefel.

3). Sulfur sublimatum, Flores sulfuris, sublimierter Schwefel oder sog. Schwefelblumen, von welchen man noch rohe und gereinigte oder gewaschene Schwefelblumen, Flores sulfuris crudi und Flores sulfuris depurati oder Flores sulfuris loti unterscheidet, und

4). Sulfur praecipitatum, Lac sulfuris, d. i. aus chemischen Verbindungen ausgeschiedener (niedergeschlagener) Schwefel, sog. Schwefelniederschlag oder Schwefelmilch.

säurebeständiger Kitte wird der Schwefel vielfach benutzt [1]).

Als äusserst feines Pulver bedient man sich des Schwefels in grossen Massen mit Erfolg zur Vertilgung von Pilzen auf Pflanzen, so ganz besonders des die sog. Traubenkrankheit bildenden Pilzes „Oidium Tuckeri", indem man die von denselben befallenen Reben, Rosen etc. mittels besonderer Blasapparate mit Schwefelpulver bestäubt [2]).

Ausserdem wird der Schwefel in verschiedener Form [3]) als Heilmittel gebraucht. So benutzt man ihn als sublimierten Schwefel oder sogen. Schwefelblumen und als amorphen Schwefel oder sogen. Schwefelmilch bei einer grossen Anzahl von Krankheiten innerlich und äusserlich schon seit den ältesten Zeiten.

[1]) Siehe Erkl. 1360.
[2]) „ „ 1361.
[3]) „ „ 1362.

6). Ueber die Entdeckung des Schwefels im allgemeinen.

Frage 504. Was kann man in geschichtlicher Hinsicht von dem Schwefel hervorheben?

Antwort. Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt, denn schon Homer (im 9. Jahrh. v. Chr.) erwähnte die Benützung des Schwefels zu Räucherungen und als Arzneimittel.

Die Alchimisten und Jatrochemiker betrachteten den Schwefel als einen in allen Körpern vorkommenden Urstoff und als den Urgrund der Brennbarkeit. Sie betrachteten daher auch alles Brennbare

als Schwefliges und den Schwefel zugleich als Träger der Veränderlichkeit der Metalle durch das Feuer.

In der phlogistischen Theorie wurde nach *Stahl* insbesondere der Schwefel als eine Verbindung von Phlogiston mit einer Säure (Schwefelsäure) aufgefasst.

Erst *Lavoisier* hatte durch verschiedene Versuche über Oxydation und Verbrennung erfolgreich bewiesen, dass der Schwefel ein einfaches chemisches Element ist [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1363.

Erkl. 1363. 1809, also 15 Jahre nach *Lavoisiers* Tod, versuchte *Davy* immer noch zu beweisen, dass der Schwefel kein einfaches Element, sondern ein zusammengesetzter, den Harzen gleichender Körper sei.

24). Ueber die chemischen Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Frage 505. Was ist über die chemischen Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Schwefel bildet, analog dem Sauerstoff, mit dem Wasserstoff folgende zwei, dem Wasser (H_2O) und dem Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) entsprechende Verbindungen:

a). Schwefelwasserstoff $= H_2S$ und

b). Wasserstoffsupersulfid $= H_2S_2$,

von welchen infolge der geringen Affinität des Schwefels zum Wasserstoff auch nur die erstere durch direkte Vereinigung der Elemente dargestellt werden kann.

a). Ueber den Schwefelwasserstoff.

Formel $= H_2S$. Molekulargewicht $= 34$.

α). Ueber das Vorkommen des Schwefelwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 506. Was ist von dem natürlichen Vorkommen des Schwefelwasserstoffs zu erwähnen?

Antwort. Der Schwefelwasserstoff [1]) kommt in der Natur in erheblicher Menge vor. Er entströmt mit andern Gasen vermischt an vielen Orten vulkanischer Gegenden dem Boden und findet sich als wesentlicher Bestandteil in gewissen Mineralwassern, den sog. Schwefelquellen, aufgelöst, so in den Heilwassern von

[1]) Siehe Erkl. 1364.

Erkl. 1364. Der Schwefelwasserstoff (H_2S), welcher auch noch Wasserstoffsulfid, Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Hydriumsulfür und Thiohydrür etc. genannt wird, führt in fremden Sprachen folgende Namen: lateinisch = Hydrogenium sulfuratum, Acidum hydrothionicum, Aër hepaticus (Schwefelleber-

luft), Gas hydrosulfuratum; englisch = Hydrothionic acid, Hydrosulfuric acid; französisch = Acide sulfhydrique, Acide hydrosulfurique; etc.

Aachen-Burtscheidt, Eilsen, Nenndorf, Weilbach, Bagnères, Barèges Eaux-Bonnes, Abano und Harrowgate etc.

Schwefelwasserstoff tritt ferner überall da auf, wo schwefelhaltige [1]) organische Stoffe in Fäulnis übergehen oder der trockenen Destillation unterworfen werden. Er entwickelt sich daher in faulenden Eiern und in Kloaken etc. in reichlichem Masse. Es enthalten denn auch die Darmgase und das rohe Leuchtgas etc. stets reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff.

[1]) Siehe Erkl. 1365.

Erkl. 1365. Schwefelwasserstoff tritt auch bei der Verwesung schwefelfreier organischer Stoffe auf, wenn andere schwefelhaltige Verbindungen, z. B. Gips, zugegen sind, indem der bei der Fäulnis auftretende nascierende Wasserstoff auf dieselben einwirkt.

β). Ueber die Darstellung des Schwefelwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 507. Wie kann der Schwefelwasserstoff dargestellt werden?

Antwort. Der Schwefelwasserstoff kann direkt und indirekt dargestellt werden.

Er bildet sich direkt, d. i. durch Vereinigung seiner Elmente, jedoch nur in geringer Menge, wenn Wasserstoff mit auf 500° erhitztem Schwefel oder dessen heissen Dämpfen in Berührung gebracht wird, und indirekt, und zwar in grosser Menge hauptsächlich [1]), wenn Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure zersetzt werden:

$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S$$
Schwefeleisen, Chlorwasserstoff, Eisenchlorür, Schwefelwasserstoff

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$
Schwefeleisen, Schwefelsäure, Schwefelsaures Eisenoxydul, Schwefelwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 1366.

Erkl. 1366. Eine Schwefelwasserstoffbildung findet unter anderem auch statt:

a). wenn Wasserstoff mit glühenden Schwefelmetallen in Berührung kommt;

b). wenn Wasserstoff in statu nascendi auf schweflige Säure, bezw. auf eine Lösung von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen einwirkt, und

c). wenn konzentrierte Schwefelsäure mit Zink und andern Metallen in Reaktion gebracht wird, so dass sich unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung schweflige Säure bilden kann (siehe Erkl. 1367):

a). $$Ag_2S + H_2 = Ag_2 + H_2S$$
Schwefelsilber, Wasserstoff, Silber, Schwefelwasserstoff

b). $$Zn_2 + \underbrace{H_2SO_4 + xH_2O}_{} = Zn_2SO_4 + xH_2O + H_2$$
Zink, verdünnte Schwefelsäure, Wasser, Schwefelsaures Zink, Wasser, Wasserstoff

$$H_2SO_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2O + H_2S$$
Schweflige Säure, Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff

c). $$Zn_2 + 2\,H_2SO_4 = Zn_2SO_4 + 2\,H_2O + SO_2$$
Zink, Schwefelsäure (konzentriert), Schwefelsaures Zink, Wasser, Schwefligsäureanhydrid

$$Zn_2 + \underbrace{H_2SO_4 + xH_2O}_{} = Zn_2SO_4 + H_2$$
Zink, verdünnte Schwefelsäure, Schwefelsaures Zink, Wasserstoff

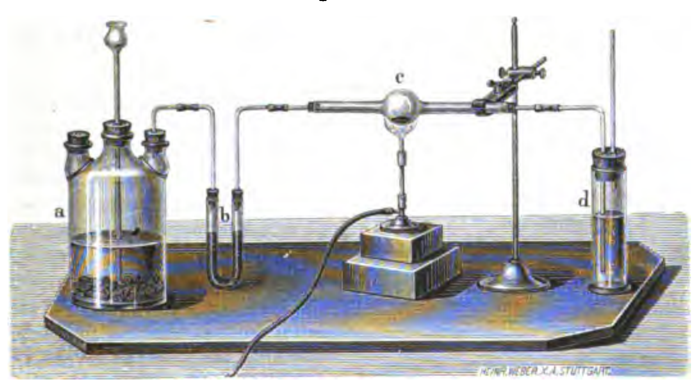
$$SO_2 + 3\,H_2 = 2\,H_2O + H_2S$$
Schwefligsäureanhydrid, Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff

Erkl. 1367. Giesst man bei der Darstellung von Wasserstoff aus verdünnter Schwefelsäure und Zink zur Verstärkung der Gasentwickelung konzentrierte statt verdünnte Schwefelsäure durch die Trichterröhre in den Apparat, so erhält man regelmässig ein schwefelwasserstoffhaltiges Gas, sobald die konzentrierte Schwefelsäure sich teilweise unvermischt um das am Boden befindliche Zink gelagert hat.

Frage 508. In welcher Weise lässt sich die direkte Schwefelwasserstoffbildung experimentell veranschaulichen?

Antwort. Die direkte Schwefelwasserstoffbildung kann man in der Weise experimentell veranschaulichen, dass man ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefeldampf eine mit Bimsstein- oder Ziegelstücken gefüllte und auf circa 500° erhitzte Röhre passieren lässt, oder Wasserstoff durch stark erhitzten, geschmolzenen Schwefel bezw., wie in nachstehendem Experiment angegeben ist, über verdampfenden Schwefel leitet [1]:


Figur 295.



Erkl. 1368. Die direkte Verbindung von Schwefel und Wasserstoff vollzieht sich in viel reichlicherem Masse, wenn man bei dem Experiment 253 das Gemisch von bereits gebildetem Schwefelwasserstoff, unverbundenem Schwefeldampf und freiem Wasserstoff, welches aus der Kugelröhre c, siehe Fig. 295, entweicht, noch eine mit Ziegel- oder Porzellanstücken gefüllte und auf 500° erhitzte Röhre passieren lässt.

Bei der Schwefelwasserstoffbildung durch Leiten von Wasserstoffgas in geschmolzenen Schwefel wird letzterer in einem langhalsigen Kolben, der mit einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen ist, bis zum Sieden erhitzt, so dass der Kolben mit Schwefeldampf, von welchem sich aber der Ueberschuss an den

Experiment 253. Man bringe in die Kugel der Röhre c, siehe Fig. 295, einige Stückchen Schwefel und befestige dieselbe dann in wagrechter Lage an einem Stativ. Alsdann verbinde man die Kugelröhre c einerseits durch die Chlorcalciumtrockenröhre b mit dem Wasserstoffentwickeler a, und anderseits durch eine rechtwinkelig gebogene Röhre mit dem etwas Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Blei [2]) enthaltenden Glascylinder d. Hierauf giesse man durch die Trichterröhre so viel verdünnte Schwefel-

[1]) Siehe Erkl. 1368.
[2]) „ „ 1369.

Wandungen des Kolbenhalses wieder kondensiert, stets angefüllt ist. Die Wasserstoffzuleitungsröhre wird bis zur Oberfläche des siedenden Schwefels und die Ableitungsröhre nur bis zum Innern des Kolbens durch die Korkbohrung eingeschoben.

Erkl. 1369. Zum Nachweis, dass bei nebenstehendem Versuch sich Schwefelwasserstoff gebildet hat, kann man auch statt Bleilösung ein Stück von mit Bleilösung getränktem Fliesspapier benützen. Letzteres wird von dem Gasstrom, sobald Schwefelwasserstoff anwesend ist, deutlich geschwärzt.

säure zu dem Zink in der Woulfschen Flasche a, dass ein mässiger Wasserstoffstrom den Apparat durchstreicht.

Erhitzt man dann mittels einer untergestellten Gaslampe die Kugel c so stark, dass der darin befindliche Schwefel verdampft, so bildet sich Schwefelwasserstoff:

$$6\,H_2 + S_6 = 6\,H_2S$$

Wasserstoff, Schwefel, Schwefelwasserstoff

Das jetzt aus der Kugelröhre c austretende Gas erzeugt in der bis dahin unverändert und farblos gebliebenen Bleilösung des Cylinders d einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei und verbreitet einen für den Schwefelwasserstoff charakteristischen Geruch nach faulen Eiern:

$$Pb(C_2H_3O_2)2 + H_2S = PbS + 2\,C_2H_4O_2$$

Essigsaures Blei, Schwefelwasserstoff, Schwefelblei, Essigsäure

---

Frage 509. Wie kann man die indirekte Schwefelwasserstoffbildung gleichzeitig in ihrer praktischen Anwendung als Darstellungsmethode experimentell demonstrieren?

Erkl. 1370. Da der Schwefelwasserstoff ausser einem unangenehmen durchdringenden Geruch noch giftige Eigenschaften besitzt, so muss seine Darstellung bei Ermangelung eines guten Abzugs im Freien vorgenommen werden.

Figur 296.



Erkl. 1371. Zur Schwefelwasserstoffentwickelung aus Schwefeleisen kann man unter anderen die durch die Figuren 45, 46 und 47 dargestellten Apparate mit Vorteil anwenden.

Besonders empfehlenswert ist der von *Heu-*

Antwort. Die indirekte Schwefelwasserstoffbildung kann man gleichzeitig in ihrer praktischen Anwendung als Darstellungsmethode durch folgende Versuche demonstrieren [1]:

Experiment 254. Man bringe eine Schicht haselnussgrosser Stücke von Schwefeleisen in einen Glaskolben, siehe Fig. 296, verschliesse denselben mit einem zweifach gebohrten Kautschukstopfen, durch welchen eine bis auf den Kolbenboden reichende Trichterröhre und eine nur in das Innere des Kolbens führende Fortleitungsröhre geschoben sind [2].

Giesst man dann ein Gemisch von 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure mit 14 Volumen Wasser oder von 1 Volumen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure mit 2 Volumen Wasser durch die Trichterröhre zu dem Schwefeleisen, so entwickelt sich ohne Anwendung von Wärme ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom:

$$FeS + 2\,HCl = FCl_2 + H_2S$$

Schwefeleisen, Chlorwasserstoffsäure, Eisenchlorür, Schwefelwasserstoff

(siehe Erkl. 1372).

Experiment 255. Man schütte in den Glaskolben C, siehe Fig. 298, gepulvertes Schwefelantimon, verschliesse denselben mit einem doppeltgebohrten Kork, in welchen die Sicherheitsröhre S und eine Fortleitungs-

[1]) Siehe Erkl. 1370. [2]) Siehe Erkl. 1371.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

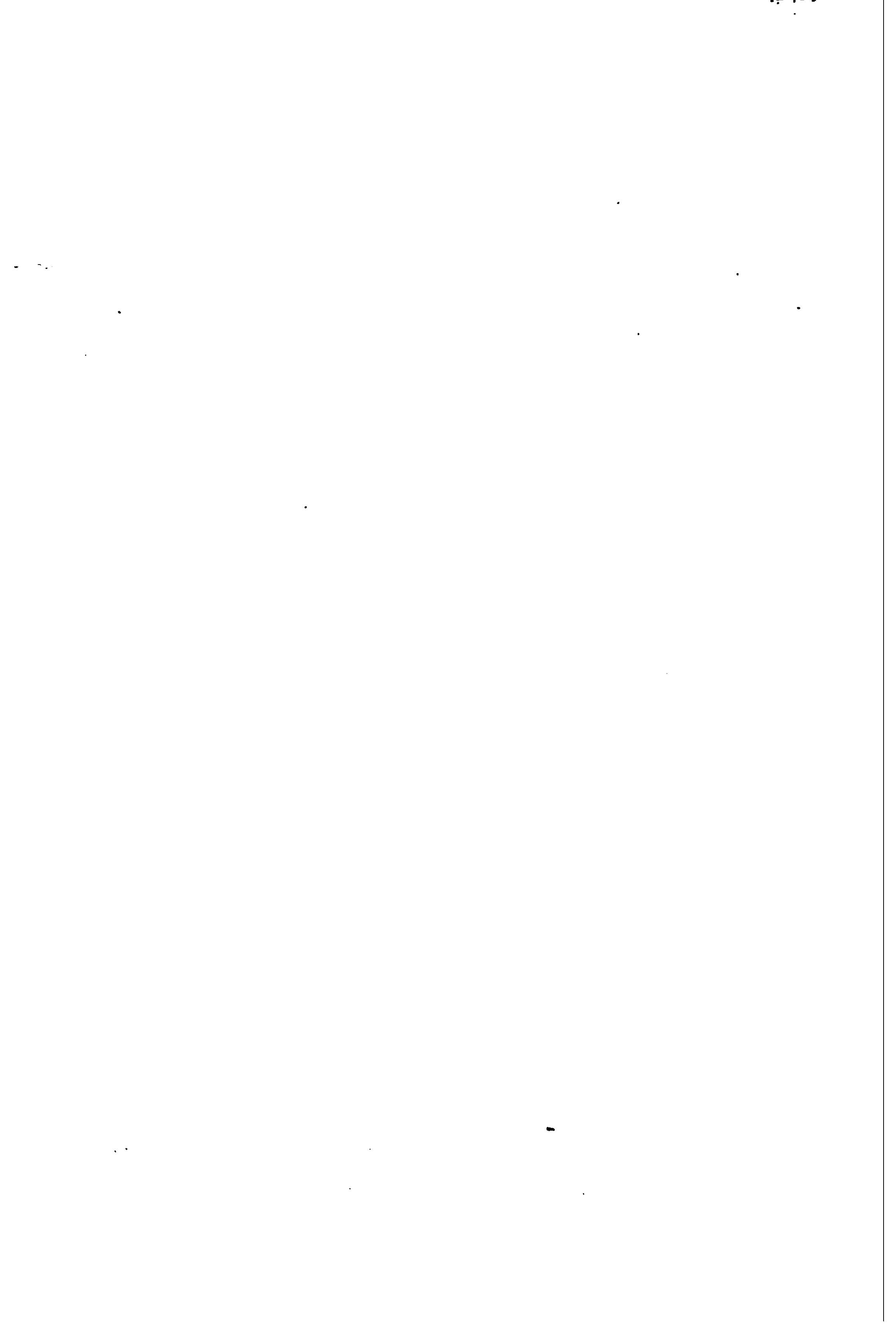
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

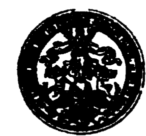
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

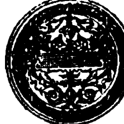
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



430. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 423. — Seite 497—512.
Mit 13 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthilfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 423. — Seite 497—512. Mit 13 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1888.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, **welche** der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den **Schulunterricht** benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die **Hand** des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten **Theorien** etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der **Lösungen** derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften **vorgeführt**.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für **den** Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen **oft keine Zeit** erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. **Lust**, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

mann zusammengestellte und im Handel befindliche Schwefelwasserstoffapparat.

Figur 297.



Derselbe besteht, siehe Fig. 297, aus einem circa 40 Centimeter hohen und 12 Centimeter weiten Glascylinder, welcher zur Aufnahme des Säuregemisches dient, und einer 5—6 Centimeter weiten, unten zu einer offenen Spitze ausgezogenen und oben mit einem Kork verschlossenen Glasröhre, durch welchen die mit Hahn versehene Leitungsröhre eingeschoben ist. Die Glasröhre wird, nachdem ihre Spitze durch eingelegte kleine Bimssteinstückchen vor dem Verstopfen geschützt ist, mit erbsengrossen Schwefeleisenstückchen gefüllt und dann mittels eines nicht vollkommen schliessenden Korks etwa zu $^1/_3$ ihrer Länge in die verdünnte Säure gesenkt, mit welcher der grössere Glascylinder gefüllt ist. Es verdrängt dann bei geschlossenem Hahn das sich entwickelnde Gas die Säure aus der Glasröhre, so dass eine weitere Zersetzung nicht mehr stattfindet, während bei geöffnetem Hahn die Säure wieder durch die kleine Oeffnung nach dem Schwefeleisen steigt.

röhre eingeschoben sind. Alsdann verbinde man mittels der Zuleitungsröhre R die etwas Waschwasser enthaltende, ebenfalls mit einer Sicherheitsröhre s und der Fortleitungsröhre r versehene Woulfsche Flasche A mit dem Schwefelwasserstoffentwickeler C. Hierauf giesse man durch die Röhre S konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu dem Schwefelantimon in C und erwärme das Gemenge auf dem Holzkohlenfeuer des Ofens O.

Es entwickelt sich dann entsprechend der Umsetzungsgleichung:

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$$

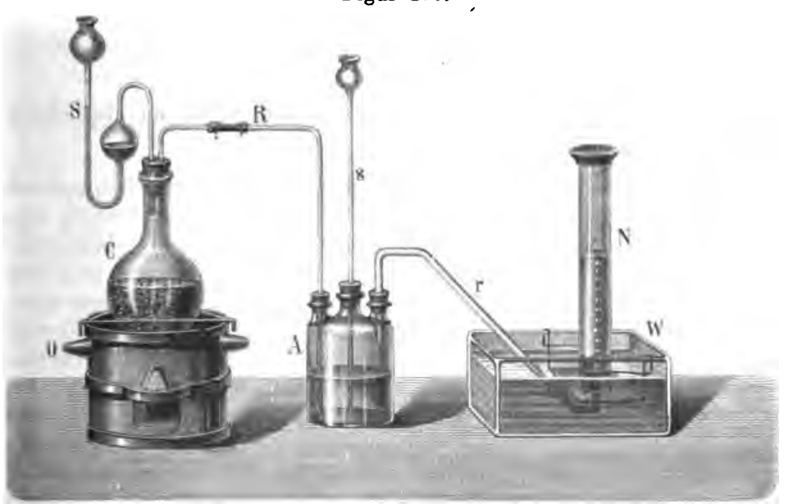
Schwefelantimon — Chlorwasserstoffsäure — Antimonchlorür — Schwefelwasserstoff

ein langsamer aber regelmässiger Strom von wasserstofffreiem Schwefelwasserstoffgas, welches, wie in der Fig. 298 gezeigt ist, mittels einer, gesättigte Kochsalzlösung enthaltenden pneumatischen Wanne W in einem Cylinder N aufgefangen werden kann[1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1374 und 1375.



Figur 298.



Erkl. 1372. Da das Schwefeleisen in der Regel noch freies Eisen enthält, so ist das aus dem ersteren dargestellte Schwefelwasserstoffgas stets wasserstoffhaltig. Kommt es daher darauf an, reinen und besonders freien Wasserstoff nicht enthaltenden Schwefelwasserstoff zu gewinnen, so empfiehlt es sich, letzteren aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoffsäure darzustellen (siehe Erkl. 1373).

Erkl. 1373. Um ganz reinen und besonders kein Arsenwasserstoff (AsH_3) enthaltenden Schwefelwasserstoff zu gewinnen, empfiehlt es sich, das durch Glühen von reinem Gips mit Kohle erhaltene Schwefelcalcium (CaS) mit reiner Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen:

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S$$

Schwefelcalcium, Chlorwasserstoffsäure, Chlorcalcium, Schwefelwasserstoff

Erkl. 1374. Eine sehr bequeme Methode der Gewinnung grosser Mengen von Schwefelwasserstoff ist die aus Paraffin und Schwefel. Erhitzt man nämlich gleiche Teile Paraffin und Schwefel, so findet bei 100° eine sich oft bis zur Explosion steigernde Schwefelwasserstoffentwickelung statt. Letztere hört aber sofort wieder auf, sobald sich das Gemenge wenige Grad unter die Reaktionstemperatur abgekühlt hat, beginnt aber stets wieder von neuem, wenn Erwärmen eintritt.

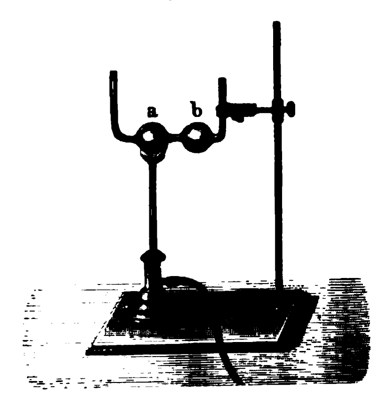
Um diese sehr einfache Darstellungsweise, welche besonders in Fabriken in grossem Massstabe eingeführt ist, zu benützen, empfiehlt es sich:

a). an dem Entwickeler eine weite, lange und aufsteigend gehende Fortleitungsröhre anzubringen, damit sich verdampfendes Paraffin kondensieren und wieder im Entwickeler sammeln kann;

b). zur Vermeidung einer allzustürmischen Gasentbindung dem Schwefel-Paraffingemisch reichlich Thonscherben beizumengen.

Erkl. 1375. Die Bildung von Schwefelwasserstoff durch Reduktion eines Schwefelmetalls mittels Wasserstoff kann man in der Weise sehr gut anschaulich machen, dass man in die Kugel a, siehe Fig. 299, deren Röhrenschenkel mit einem Wasserstoffentwickeler verbunden ist, etwas Schwefelquecksilber (Zinnober, HgS) schüttet und letzteres, während Wasserstoff darüber streicht, erhitzt. Aus dem Apparat entweicht dann ein schwefelwasserstoffhaltiges Gas und in der Kugel b sammelt sich schliesslich in Form glänzender Tropfen metallisches Quecksilber.

Figur 299.



β). Ueber die Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 510. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs?

Antwort. Der Schwefelwasserstoff (H_2S), welcher aus 5,88 % Wasserstoff und 94,12 % Schwefel besteht, ist unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ein farbloses Gas von unangenehmem, dem fauler Eier ähnlichen Geruch und widerlich herbem Geschmack. Sein Volumengewicht beträgt 1,1921 auf Luft = 1 und 17,0 auf Wasserstoff = 1 bezogen. Bei 0° und einem Barometerdruck von 766 Millimetern wiegt 1 Liter = 1,5416 Gramm.

Erkl. 1376. In geringer Menge längere Zeit eingeatmet, erzeugt der Schwefelwasserstoff Kopfweh, Verminderung der Esslust, Schwindel, Uebelkeit, Erbrechen, Entzündung und Anschwellung der Augenlider. Hat eine Schwefelwasserstoffvergiftung erst kurze Zeit gedauert, so bringen frische Luft und kalte Waschungen die Betroffenen nach einigen Minuten wieder zum Bewusstsein zurück, während nach längerer Einwirkung des giftigen Gases der Tod eintritt. Nicht selten werden die von einer Schwefel-

wasserstoffvergiftung Genesenden noch wochenlang von Tobsucht befallen. Am allergefährlichsten ist aber die Lage, plötzlich viel Schwefelwasserstoffgas auf einmal einatmen zu müssen, indem dann die Geruchsnerven momentan derart vollständig gelähmt werden, dass der warnende unangenehme Geruch nicht mehr wahrgenommen wird. Es haben denn auch auf diese Weise mehrere Chemiker und ebenso auch in Kloaken gestiegene Arbeiter ihr Leben eingebüsst. Sie stürzen dann plötzlich, unter Starrwerden der Glieder, Augenverdrehen und Irrwerden, zu Boden, können aber durch rasche Beförderung an frische, reine Luft und Anwendung kalter Waschungen häufig bald wieder gerettet werden (siehe Erkl. 1377).

Erkl. 1377. Ein geeignetes Mittel, Räume, z. B. Abtrittsgruben etc., in kurzer Zeit von Schwefelwasserstoff zu reinigen, ist das Chlor, indem letzteres den Schwefelwasserstoff leicht zersetzt:

$$2\,H_2S + 2\,Cl_2 = 2\,HCl + S_2$$

Schwefelwasserstoff — Chlor — Chlorwasserstoffsäure — Schwefel

Die infolge dieser Reaktion gebildete Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich dann wieder sehr rasch mit in den Gruben regelmässig vorhandenem Ammoniak zu Chlorammonium, so dass das Betreten eines so gereinigten Raumes sehr bald weniger gefährlich ist. Die Chlorentwickelung kann man in der Weise bewerkstelligen, dass man etwas Chlorkalk in einen Eimer schüttet, Essig hinzugiesst und dann das Gemisch mittels eines Seils rasch in die Grube hinablässt.

Erkl. 1378. Die Verdichtung des Schwefelwasserstoffs erfolgt:

Bei einer Temperatur von:	Unter einem Druck von:
— 70° Cels.	1,09 Atmosphären
— 50° „	2,0 „
— 40° „	2,86 „
— 31° „	3,95 „
— 18,89° „	5,96 „
— 3,33° „	6,36 „
+ 8,89° „	13,7 „
+ 11,11° „	14,6 „

Erkl. 1379. Unter den gewöhnlichen Luftdruckverhältnissen löst

bei einer Temperatur von:		1 Volumen Wasser: Volumen Schwefelwasserstoff		1 Volumen Alkohol: Volumen Schwefelwasserstoff
0° Cels.	=	4,3706	oder	17,891
4° „	=	4,0442	„	15,373
10° „	=	3,5858	„	11,992
15° „	=	3,2326	„	9,539
20° „	=	2,9053	„	7,415
25° „	=	2,6041	„	5,625

Er ist nicht atembar und wirkt auf den tierischen Organismus selbst schon in geringer Menge giftig, indem er das Blut energisch zersetzt. So sterben Vögel, wenn $^1/_{1500}$, Hunde, wenn $^1/_{800}$ und Pferde, wenn $^1/_{200}$ des Volumens der Atemluft aus Schwefelwasserstoff besteht[1]).

Durch hohen Druck[2]) oder starke Kälte lässt sich der Schwefelwasserstoff in den flüssigen bezw. festen Aggregatzustand überführen[3]). Er verdichtet sich unter einem Druck von 16 Atmosphären bei 15° und unter normalem Barometerdruck bei — 70 bis — 71° zu einer farblosen, dünnen, leicht beweglichen und stark lichtbrechenden Flüssigkeit von 0,9 spezifischem Gewicht, welche bei — 61,8° siedet und bei — 85° bis — 89° zu einer weissen kristallinischen Masse erstarrt, sich aber bei Aufhebung des Drucks wieder in Gas verwandelt.

Von Alkohol und Wasser wird der Schwefelwasserstoff in geringer Menge absorbiert[4]). Seine wässerige Lösung, welche bei 15° vollkommen gesättigt, bis zu 3,23 Volumen des Gases aufgelöst enthält, bildet das sog. Schwefelwasserstoffwasser.

Der Schwefelwasserstoff, welcher sich an der Luft schon durch glimmende Kohlen und starke Oxydationsmittel entzünden lässt, verbrennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme zu Wasser und Schwefligsäureanhydrid:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

Schwefelwasserstoff — Sauerstoff — Wasser — Schwefligsäureanhydrid

Seine Verbrennung erfolgt unter energischer Explosion, wenn 2 Volumen desselben mit 3 Volumen reinem Sauerstoff vermischt sind[5]).

Er ist sehr unbeständig und beginnt seine Dissociation bei 400°. Eine vollständige Zerlegung findet aber erst bei starker Glühhitze statt. Bei Gegenwart von Wasser wirkt schon der Sauerstoff der atmosphärischen Luft auf den Schwefel-

[1]) Siehe Erkl. 1376 und Experiment 256.
[2]) „ Experiment 267.
[3]) „ Erkl. 1378.
[4]) „ „ 1379 und Experiment 257.
[5]) „ „ 1380 u. die Experim. 258—262.

Erkl. 1380. Sehr häufig werden bei der Entleerung der Abtrittsgruben zur Entfernung der lästigen Gase zuerst brennende Strohwische in die Zisterne geworfen. Diese Manipulation ist aber besonders bei sehr geräumigen und mit verhältnismässig engen Oeffnungen versehenen Behältern, wenn dieselben zum grössten Teil leer, bezw. durch Gase gefüllt sind, durchaus nicht ungefährlich, indem sich das vorhandene Gasgemenge leicht entzünden und dann explodieren kann. Auf diese Weise kamen in jüngster Zeit die Gase einer Abtrittsgrube unter dumpfem Knall und Herausschlagen einer grossen bläulichen Flamme zur Explosion.

Erkl. 1381. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch a) Schwefelsäure, b) Salpetersäure, c) die Halogene Chlor, Brom und Jod, und d) Schwefligsäureanhydrid erläutern folgende Umsetzungsgleichungen:

a). $2H_2S + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + 4H_2O + S_2$
Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Schwefel

b). $6H_2S + 4HNO_3 = 8H_2O + 3S_2 + 4NO$
Schwefelwasserstoff, Salpetersäure, Wasser, Schwefel, Stickstoffdioxyd

c). $2H_2S + 2Cl_2 = 4HCl + S_2$
Schwefelwasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefel

$2H_2S + 2Br_2 = 4HBr + S_2$
Schwefelwasserstoff, Brom, Bromwasserstoff, Schwefel

(Siehe die Experimente 218 u. 223.)

d). $4H_2S + 2SO_2 = 4H_2O + 3S_2$
Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Schwefel

Erkl. 1382. Die Metalle Silber, Kupfer und Quecksilber etc. überziehen sich schon beim Liegen in schwefelwasserstoffhaltiger Luft mit einer dunkeln Schwefelmetallschicht. Man nennt dies „das Anlaufen der Metalle“:

$Ag_2 + H_2S = Ag_2S + H_2$
Silber, Schwefelwasserstoff, Schwefelsilber, Wasserstoff

Es ist daher auch erklärlich, dass Silbersachen, wenn sie in Räumen aufbewahrt werden, in die z. B. infolge der Nähe eines Abtritts schwefelwasserstoffhaltige Luft eindringen kann, oder welche durch schlecht gereinigtes, schwefelwasserstoffhaltiges Gas beleuchtet werden, anlaufen und dann unansehnlich erscheinen.

Erkl. 1383. Den Formeln mHS und m_2S entsprechend, in welchen m = 1 Atom und m_2 = 2 Atome eines einwertigen oder 1 Atom eines zweiwertigen Metalls bedeuten, bezeichnet: NaHS = Natriumsulfhydrat, $(NH_4)HS$ = Ammoniumsulfhydrat (auch Schwefelammonium genannt), Na_2S = Schwefelnatrium oder Natriumsulfuret bezw. Natriumsulfid, $(NH_4)_2S$ = Schwe-

wasserstoff zersetzend. Seine wässerige Lösung, d. i. Schwefelwasserstoffwasser, wird daher infolge Schwefelausscheidung bereits nach kurzer Zeit trüb und schwefelhaltige Luft bald von selbst geruchlos:

$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$
Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Schwefel

Auch Schwefelsäure, Salpetersäure, besonders in konzentriertem Zustand, und die Halogene: Chlor, Brom und Jod, sowie das Schwefligsäureanhydrid zerlegen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel[1]). Ebenso zersetzen manche Metalle, wie Silber, Kupfer, Quecksilber etc. den Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, energischer jedoch in der Wärme[2]).

Der Schwefelwassertoff wirkt auf feuchtes Lackmuspapier, ähnlich wie das Kohlensäuregas, vorübergehend schwach rötend. Er kann als eine zweibasische Säure aufgefasst werden, indem seine beiden Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar sind. Dementsprechend vermag auch der Schwefelwasserstoff Salze von der Formel mHS, das sind die sauren Salze oder sog. Sulfhydrate, und von der Formel m_2S, das sind die neutralen Schwefelmetalle, die sog. Sulfurete oder Sulfide, zu bilden[3]).

Besonders charakteristisch ist die Reaktion des Schwefelwasserstoffs auf die Lösungen der meisten Metallsalze[4]). So fällt der Schwefelwasserstoff einige Metalle schon aus saurer, andere dagegen nur aus neutraler Lösung, während wieder andere von ihm überhaupt nicht ausgeschieden werden, so dass sich die Metalle nach ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff in 3 verschiedene Gruppen einteilen lassen. Dementsprechend unterscheidet man:

a). Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind[5]), dieses sind hauptsächlich: Cadmium (Cd), Blei (Pb), Wismut (Bi),

---
[1]) Siehe Erkl. 1381.
[2]) „ „ 1382 u. die Experim. 263 u. 264.
[3]) „ „ 1383.
[4]) „ Experiment 265.
[5]) „ Erkl. 1384.

felammonium oder Ammoniumsulfuret bezw. Ammoniumsulfid u. s. w.

Erkl. 1384. Bei der Ausfällung der Metalle durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung verläuft die Reaktion analog folgender Gleichung:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Kupfer — Schwefelwasserstoff — Schwefelkupfer (Kupfersulfid) — Schwefelsäure

Erkl. 1385. Die Ausscheidung der Metalle als Schwefelmetalle, a) aus alkalischer Lösung mittels Schwefelwasserstoff und b) aus neutraler Lösung mittels Schwefelammonium, wird durch folgende Gleichungen erläutert:

a). $ZnO(NH_4)_2O + 3H_2S = ZnS + 2NH_4HS + 2H_2O$

Zink-Ammonium-Oxyd — Schwefelwasserstoff — Schwefelzink — Schwefelammonium — Wasser

b). $ZnSO_4 + 2NH_4HS = ZnS + (NH_4)_2SO_4 + H_2S$

Schwefelsaures Zink — Schwefelammonium — Schwefelzink — Schwefelsaures Ammonium — Schwefelwasserstoff

Erkl. 1386. Aus a) Chrom- und b) Aluminiumoxydsalzen fällt Schwefelammonium Chrom- bezw. Aluminiumhydroxyd:

a). $Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4HS + 6H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2S$

Schwefelsaures Chromoxyd — Schwefelammonium — Wasser — Chromhydroxyd — Schwefelsaures Ammonium — Schwefelwasserstoff

b). $Al_2Cl_6 + 6NH_4HS + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NH_4Cl + 6H_2S$

Aluminiumchlorid — Schwefelammonium — Wasser — Aluminiumhydroxyd — Chlorammonium — Schwefelwasserstoff

Erkl. 1387. Die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Oxydsalze erläutert folgende Gleichung:

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2S = 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + S_2$$

Schwefelsaures Eisenoxyd — Schwefelwasserstoff — Schwefelsaures Eisenoxydul — Schwefelsäure — Schwefel

Kupfer (Cu), Silber (Ag), Quecksilber (Hg), Zinn (Sn), Antimon (Sb), Gold (Au), Arsen (As), Platin (Pt);

b). solche, welche durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer oder durch Schwefelammonium aus neutraler Lösung gefällt werden [1]), dieses sind: Eisen (Fe), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Kobalt (Co), Zink (Zn), Aluminium (Al), Chrom [2]) (Cr) und

c). solche, welche durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt werden, also in Lösung bleiben, wie die Alkalimetalle: Baryum (Ba), Strontium (Sr), Calcium (Ca), Magnesium (Mg) und Natrium (Na).

Der Schwefelwasserstoff hat ferner noch die Eigenschaft, energisch reduzierend zu wirken. So macht er Jod aus Jodsäure frei [3]) und verwandelt unter Abscheidung von Schwefel die Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze etc. [4]).

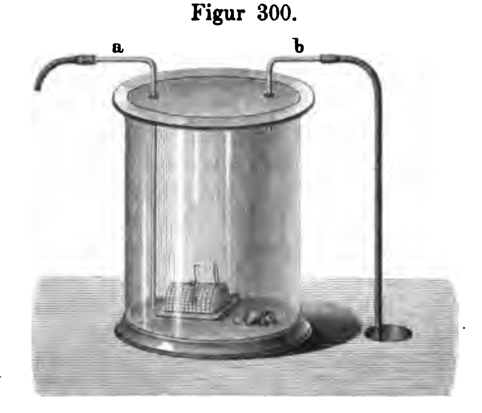
---

[1]) Siehe Erkl. 1385.
[2]) „ „ 1386.
[3]) „ „ 1258 unter b).
[4]) „ „ 1387.

Frage 511. Wie kann man die giftige Wirkung des Schwefelwasserstoffs experimentell darthun?

Antwort. Die giftige Wirkung des Schwefelwasserstoffs kann man in der Weise experimentell darthun, dass man ein lebendes Tier, z. B. eine Maus, Schwefelwasserstoff einatmen lässt:

Figur 300.



Experiment 256. Man bringe eine Maus samt der sie gefangen haltenden Falle in einen geräumigen Glascylinder, siehe Figur 300, dessen Rand geschliffen und mit Talg eingefettet ist, halte dann mit einem Glasstab die Verschlussklappe der Mausfalle so lange offen, bis die Maus aus letzterer herausgekrochen ist und verschliesse hierauf den Glascylinder durch festes Aufdrücken einer bereit gehaltenen Glasplatte, in deren Durchbohrungen die Leitungsröhren a und b mit Siegellack luftdicht eingekittet sind. Alsdann verbinde man die bis auf den Boden des Glascylinders reichende Gaszufuhrröhre a mit einem Schwefelwasserstoffentwickeler und die nur bis durch die Glasplatte gehende Ableitungsröhre b mit einem Abzug.

Lässt man jetzt, indem man den Hahn am Schwefelwasserstoffentwickeler vollständig offen stellt, einen starken Gasstrom in den Glascylinder eintreten, so wird die Maus fast augenblicklich betäubt, dann starr und nach wenigen Sekunden tritt der Tod ein[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1388.

Erkl. 1388. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den tierischen Organismus bezw. das Blut kann man in der Weise veranschaulichen, dass man frisches, gut gerührtes und in eine Blase oder einen Wurstdarm gefülltes Blut mit Schwefelwasserstoff in Berührung bringt, indem man dasselbe z. B. in den Glascylinder des beim Experiment 256 benutzten Apparats hängt. Der Wasserstoff diffundiert dann sehr rasch durch die Hülle und das anfänglich rot durchschimmernde Blut nimmt infolge Zersetzung bezw. Desoxydation eine schwarzgraue Farbe an.

Frage 512. Wie lässt sich die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in Wasser oder Alkohol durch einen einfachen Versuch bestätigen?

Antwort. Experiment 257. Man fülle einen mit kaltem Wasser oder Alkohol gefüllten und in einer pneumatischen Wanne stehenden Glascylinder (oder Flasche) in der Weise mit Schwefelwasserstoffgas, dass man, wie in der Fig. 301 dargestellt ist, ein an der Leitungsröhre befestigtes langes Stück Gummischlauch bis zum Boden des Cylinders hinaufschiebt, hierauf in raschem Strom so lange Schwefelwasserstoff einleitet, bis $^2/_3$ der Flüssigkeit von Gas verdrängt sind, und nachdem der Gummischlauch wieder herausgezogen ist, den Glascylinder unter Wasser mit einem guten Kork oder dem Ballen der Hand verschliesst[1]).

Schüttelt man dann die mit dem Schwefelwasserstoff eingeschlossene Flüssigkeit tüchtig, so wird man wahrnehmen, dass sich jetzt der innere Gasdruck bedeutend vermindert hat, indem der Kork bezw. die verschliessende Hand von der äusseren Atmosphäre deutlich fühlbar auf die Mündung des Glascylinders angedrückt wird. Es muss also auch ein grosser Teil des abgesperrten Gases von der Flüssigkeit absorbiert worden

[1]) Siehe Erkl. 1389.

Figur 301.



Erkl. 1389. Würde man bei nebenstehendem Experiment 257 das Schwefelwasserstoffgas wie gewöhnlich schon unten an der Cylinderöffnung eintreten lassen, so sättigte sich beim Aufsteigen der Gasblasen die Flüssigkeit bereits so stark mit Schwefelwasserstoff, dass der zurückbleibende Rest derselben beim Schüt-

teln nur noch wenig zu absorbieren vermöchte. Der Versuch gelingt daher am besten, wenn man das Gas mit einem an die Leitungsröhre angeschobenen Stück Gummischlauch, welches sich aus dem Glascylinder, ohne dessen Mündung über Wasser heben zu müssen, wieder herausziehen lässt, bis oben an das Ende des Auffanggefässes führt.

sein. Entfernt man nun von dem Glascylinder den Verschluss, so stürzt die äussere Luft mit Gewalt in das Gefäss hinein. Geschieht dies unter Wasser, so steigt letzteres in dem Cylinder rasch in die Höhe.

Frage 513. Wie kann man die Brennbarkeit des Schwefelwasserstoffs demonstrieren?

Antwort. In freier atmosphärischer Luft, d. i. bei genügendem Sauerstoffzutritt, verbrennt der Schwefelwasserstoff unter vollständiger Oxydation alles Schwefels zu Wasser und Schwefligsäureanhydrid. Diese Verbrennung vollzieht sich sogar unter Explosion, wenn 2 Volumen Schwefelwasserstoff mit 3 Volumen Sauerstoff vermischt und dann entzündet werden.

Bei ungenügender Luft- bezw. Sauerstoffzufuhr verbrennt aber nicht aller Schwefel, sondern scheidet sich zum Teil staubförmig aus. Das Verbrennungsprodukt eines Gasgemisches von 2 Volumen Schwefelwasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff besteht daher aus Wasser und freiem Schwefel:

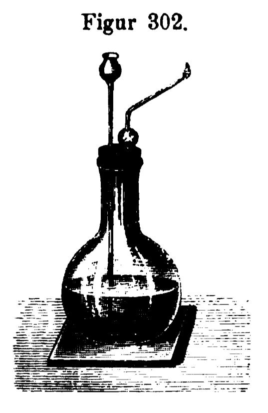
$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{4\,H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O_2} = \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2}$$

Man kann daher die Brennbarkeit des Schwefelwasserstoffs, wie nachstehend gezeigt wird, in verschiedener Weise demonstrieren:

Erkl. 1390. Die saure Reaktion des Schwefelwasserstoffs kann man zu Anfang des nebenstehenden Experiments 258 mittels feuchten, blauen Lackmuspapiers nachweisen, indem man dasselbe in den Gasstrom hält. Es tritt dann eine schwache Rötung des Reagenspapiers ein, welche aber wieder sehr rasch und besonders beim Trocknen verschwindet.

Erkl. 1391. Die Explosion bezw. Entzündung des Schwefelwasserstoff-Sauerstoffgemischs kann man auch unter Anwendung des durch die Figur 59 veranschaulichten Apparats (siehe Experiment 46) mittels des elektrischen Funkens bewirken. Man muss aber dann beim Füllen des Apparats die eingeleiteten Gasvolumen in der Weise indirekt messen, dass man bereits vorher an der zu verwendenden mehr hoch als weiten pneumatischen Wanne das jeweilige Volumen des durch das Gas verdrängten Wassers markiert. Die Zunahme des Wasserstands der pneumatischen Wanne zeigt dann das Volumen des jedesmal eingeleiteten Gases an.

Figur 302.

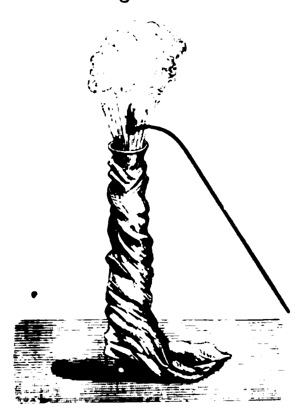


Experiment 258. Man entwickele im Freien oder unter einem guten Abzug den Schwefelwasserstoff mittels Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure aus einem Apparat, siehe Fig. 302, dessen spitz ausgezogene Ausströmungsröhre eine kugelförmige Erweiterung hat, die zum Zurückhalten von Wassertröpfchen mit Baumwolle ausgestopft ist[1]).

Nähert man dann nach einiger Zeit, und nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist, der Ausströmungsöffnung eine Flamme, so entzündet sich der Schwefelwasserstoff und brennt mit blauer Flamme fort. Hält man jetzt über letztere einen trockenen Glaskolben, so kondensieren sich in demselben die gebildeten Wasserdämpfe in Form kleiner Tröpfchen, während in die Nähe der Flamme gebrachtes, feuchtes, blaues Lackmuspapier von dem entstan-

[1]) Siehe Erkl. 1390.

Figur 303.



Figur 304.



Erkl. 1392. Die Abscheidung von Schwefel infolge unvollkommener Verbrennung von Schwefelwasserstoff kann man sehr einfach in der Weise zeigen, dass man in die Schwefelwasserstoffflamme eine kalte Porzellanscherbe hält. Letztere bedeckt sich dann sofort mit einem deutlichen, tiefgelben Schwefelanflug.

denen Schwefligsäureanhydrid deutlich gerötet wird.

Experiment 259. Man fülle auf die beim Experiment 257 angegebene Weise einen Glascylinder, an welchem vom Boden ab $^2/_5$ des Gehalts markiert sind, zuerst bis zu dieser Marke mit Schwefelwasserstoffgas und hierauf, indem man mit der Zuleitungsröhre einen Sauerstoffgasometer an Stelle des Schwefelwasserstoffentwickelers verbindet, vollständig mit Sauerstoff.

Nimmt man dann den so mit einem Gemisch von $^2/_5$ Volumen Schwefelwasserstoff und $^3/_5$ Volumen Sauerstoff gefüllten und nach dem Herausziehen der Gummischlauchleitung mit der Hand oder einem Kork verschlossenen Glascylinder aus der pneumatischen Wanne und stellt ihn aufrecht, so explodiert das Gasgemisch mit grosser Energie, wenn man, wie in der Fig. 303 dargestellt ist, der offenen Glascylindermündung eine Flamme nähert[1]).

Experiment 260. Man entzünde das in einem hohen und nicht allzuweiten, aufrechtstehenden Glascylinder enthaltene Schwefelwasserstoffgas, indem man der Cylindermündung eine Flamme nähert. Es steigt dann die blaue Flamme bis zum Boden des Gefässes herab. Da aber hierbei die Luft- bezw. Sauerstoffzufuhr bald unzulänglich wird, so verbrennt ausser dem Wasserstoff nur ein geringer Teil des Schwefels und infolgedessen bedeckt sich die innere Cylinderwandung mit einem deutlichen Schwefelanflug.

Diese unvollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs findet aber auch statt, wenn man die an einer Röhre R, siehe Fig. 304, brennende Schwefelwasserstoffflamme in einen hohen und mit atmosphärischer Luft gefüllten Glascylinder C einsenkt. In dem Masse, als dann der Sauerstoffgehalt der Luft in dem Glasgefäss abnimmt, in dem Masse wird auch die Flamme matter und grösser und der Glascylinder mehr und mehr von feinem Schwefelrauch bezw. von zartem Schwefelnebel erfüllt, bis schliesslich die Flamme aus Mangel an Sauerstoff vollständig verlischt[2]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1391.
[2]) „ „ 1392.

Frage 514. In welcher Weise kann man die Entzündung des Schwefelwasserstoffs durch energische Oxydationsmittel darthun?

Antwort. Experiment 261. Man fülle mehrere starkwandige, weithalsige Glasflaschen von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter Gehalt mit

Schwefelwasserstoffgas, verkorke dieselbe unter Wasser und lasse sie mit dem Kork nach unten gekehrt einige Zeit stehen. Ist dann das Wasser von den Glaswandungen heruntergeflossen, so entferne man dasselbe, ohne dass Luft in die Flasche eindringt, indem man den Kork abnimmt und mit dem Ballen der Hand die Flasche sofort wieder verschliesst.

Giesst man dann aus einem Glaskölbchen in dem Moment, wo man von der aufrecht gestellten Flasche die Hand entfernt, etwas rote rauchende Salpetersäure zu dem Schwefelwasserstoffgas, so findet augenblicklich unter Verpuffung und Feuerschein die Zersetzung des Gases statt und eine Flamme, dichte, rotbraune Dämpfe und Schwefelanflug sind deutlich wahrnehmbar [1]).

Experiment 262. Man lasse aus einem spitzausgezogenen Ausströmungsrohr Schwefelwasserstoffgas, welches durch Chlorcalcium vollständig entwässert ist, auf trockenes Bleisuperoxyd (PbO_2) strömen.

Der Schwefelwasserstoff entzündet sich dann fast augenblicklich.

Löscht man die Flamme durch Zudrücken der Gasleitung oder durch Blasen, so entfacht sich dieselbe so oft wieder von neuem, als man den Gasstrom gegen das Bleisuperoxyd richtet [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1393.
[2]) „ „ 1394.

Erkl. 1393. Da bei der Entzündung des Schwefelwasserstoffs mittels roter rauchender Salpetersäure ein Verspritzen der letzteren leicht eintreten kann, so ist es ratsam, das Schwefelwasserstoffgefäss in einem grösseren Glascylinder aufzustellen und die Salpetersäure in zurseitegebogener Stellung und mit behandschuhten Händen einzugiessen.

Erkl. 1394. Das Bleisuperoxyd verwandelt sich bei der kurzen Berührung mit Schwefelwasserstoff nur oberflächlich in Bleisulfid:

$$\underset{\text{Bleisuperoxyd}}{2\,PbO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{4\,H_2S} = \underset{\text{Bleisulfid}}{2\,PbS} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Man kann daher ein und dieselbe Menge Bleisuperoxyd öfters hintereinander benützen, wenn man seine Oberfläche durch Umrühren jedesmal erneuert.

Frage 515. Wie kann man die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Metalle experimentell veranschaulichen?

Antwort. Bringt man z. B. Kalium oder Natrium mit Schwefelwasserstoff in Berührung, so tritt folgende Reaktion ein:

$$\underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefelkalium}}{K_2S} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Diese Zersetzung des Schwefelwasserstoffs vollzieht sich, wie nachstehender Versuch veranschaulicht, unter Feuerschein, wenn das Kalium in erhitztem Zustand mit dem Schwefelwasserstoff zusammentrifft [1]):

Experiment 263. Man bringe in die Kugel c des durch die Fig. 295 dargestellten Apparats ein erbsengrosses Stück trockenes Kaliummetall und leite dann aus der Woulfschen Flasche a Schwefelwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 1395.

Erkl. 1395. Bei Ausführung des Experiments 263 kann man das bei d, siehe Fig. 295, entweichende Schwefelwasserstoffgas entweder durch konzentrierte Natriumhydroxydlösung (sog. Natronlauge) absorbieren lassen oder direkt ins Freie leiten.

Erkl. 1396. Lässt man Metalloxyde, z. B. Bleioxyd (Bleiglätte), auf Schwefelwasserstoff einwirken, indem man das Bleioxyd als feines Pulver in einer sog. Verbrennungsröhre ausbreitet und erhitzt und dann in langsamem Strom Schwefelwasserstoff darüber leitet, so setzen sich beide Körper in Schwefelblei und Wasser um:

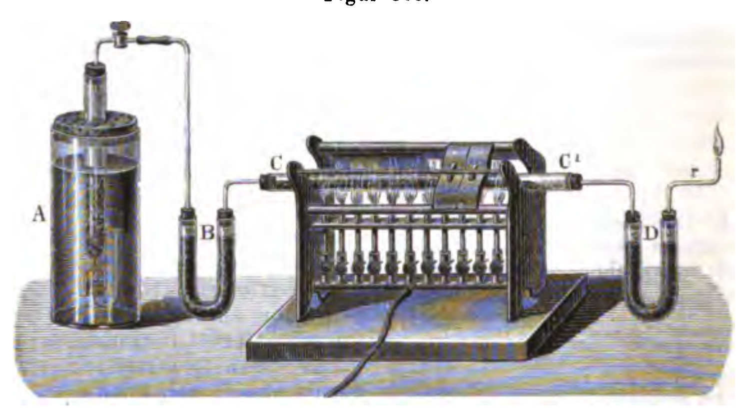
$$\underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das eingestreute Pulver wird dann schwarz und in der Röhre tritt Wasserdampf auf, der sich zum Teil an den kühlen Stellen in Form von Tröpfchen kondensiert und zum Teil als Dampf entweicht.

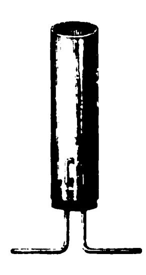
durch den Apparat, welcher vom Chlorcalcium der Röhre b getrocknet wird.

Erhitzt man dann, nachdem alle atmosphärische Luft verdrängt ist, die Kugel c zum Glühen, so entzündet sich das Kalium im Schwefelwasserstoffgas und verbrennt unter lebhafter Flammenerscheinung zu Schwefelkalium.

Figur 305.



Figur 306.



Erkl. 1397. Die Schwefelwasserstoffzersetzung durch Metall erfolgt viel leichter bei Gegenwart von freiem Sauerstoff, indem sich dann letzterer mit dem isolierten Wasserstoff zu Wasser verbindet. Bringt man z. B. in einen circa 3 Centimeter weiten und 10—12 Centimeter langen Glascylinder, siehe Fig. 306, während in denselben mittels zweier Röhren gleichzeitig Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in langsamem Strom eingeleitet werden, feinzerteiltes Kupfer, indem man dasselbe entweder von einem Kartenblatt herabschüttet oder in einem Gazebeutelchen mittels eines Drahts in den Glascylinder senkt, so gerät das Kupfer momentan in lebhaftes Erglühen und das Gasgemisch entzündet sich:

$$2\,H_2S + O_2 + 2\,Cu_2 = 2\,CuS + 2\,H_2O$$

Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, Kupfer, Kupfersulfür, Wasser

Löscht man die Flamme durch kurzes Unterbrechen der Gaszufuhr, so kann man den Ver-

Leitet man, wie im folgenden Experiment gezeigt wird, Schwefelwasserstoff über erhitztes Kupfer [1]), so bildet sich Kupfersulfür und Wasserstoff wird frei:

Experiment 264. Man fülle die circa 40 Centimeter lange sog. Verbrennungsröhre CC^1, siehe Fig. 305, mit blanken Kupferdrehspänen, verbinde alsdann die auf einen Lampenofen gelegte Röhre CC^1 bei C unter Einschaltung der Chlorcalciumtrockenröhre B mit dem Schwefelwasserstoffentwickeler [2]) A und bei C^1 mit der Chlorcalciumröhre D, an welcher sich die spitzausgezogene Ausströmungsröhre r befindet. Hierauf lasse man zur Verdrängung der Luft einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom durch den Apparat gehen. Nachdem letzteres einige Zeit gewährt hat, beginne man auch mit dem allmählichen Erhitzen der Röhre CC^1. Die Oberfläche des Kupfers lässt dann vor dem Erwärmen desselben eine wesentliche Veränderung nicht erkennen, indem eine nennenswerte Schwefelwasserstoffzersetzung bis dahin noch nicht stattfindet. Es brennt daher das bei r entweichende Gas noch mit blauer Flamme und auf einer in dieselbe gehaltenen Porzellanscherbe scheidet sich auch noch ein reichlicher, tiefgelber Schwefelanflug ab.

---

[1]) Siehe Erkl. 1396. [2]) Siehe Erkl. 1397.

auch mit neuen Kupferpulvermengen noch öfters wiederholen. Die Leitungsröhren sind denn auch oben etwas umgebogen, damit sie nicht so leicht von dem herabfallenden Kupfersulfür verstopft werden.

Erkl. 1398. Wenn das Schwefelwasserstoffgas eine genügend lange, glühende Kupferschicht durchstreicht, so wird es vollständig entschwefelt und es entweicht dann reiner Wasserstoff.

Sobald aber das Kupfer anfängt glühend zu werden, zersetzt es den Schwefelwasserstoff und nimmt, infolge Bildung von Kupfersulfür, eine glänzend schwarzgraue Farbe an. Das an r brennende Gas setzt dann an eine in die Flamme gehaltene Porzellanscherbe einen nennenswerten Schwefelanflug nicht mehr ab, indem es fast nur noch aus Wasserstoff besteht[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1398.

Frage 516. Wie kann man die charakteristische Reaktion des Schwefelwasserstoffs auf die verschiedenen Metallsalze experimentell zur Anschauung bringen?

Antwort. Der Schwefelwasserstoff reagiert auf die Lösungen der meisten Metallsalze, indem er sich mit den letzteren unter Bildung von Schwefelmetallen umsetzt.

Diese Reaktion kommt aber im allgemeinen nur in Flüssigkeiten zustande, welche sich gegen das entsprechende Schwefelmetall indifferent verhalten[1]).

Da nun die Schwefelmetalle in ihrer Beständigkeit gegenüber verdünnter Säuren eine grosse Verschiedenheit zeigen, so vermögen sich in saurer Lösung auch nur die gegen verdünnte Säuren beständigeren Schwefelmetalle und die von Säuren leicht zersetzbaren Metallsulfide nur in neutralen Flüssigkeiten zu bilden, während noch andere Metalle gar nicht als Schwefelmetall gefällt werden.

Diese charakteristischen Reaktionen des Schwefelwasserstoffs auf die verschiedenen Metallsalze kann man wie folgt in einem einzigen Versuch zur Anschauung bringen:

Experiment 265. Man verbinde, wie die Fig. 307 versinnlicht, mittels zweifach gebogener Röhren und gutschliessender durchbohrter Kautschukstopfen eine Anzahl kleiner Glascylinder untereinander, von welchen jeder etwas verdünnte, durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Metallsalzlösung enthält und zwar der Reihe nach: 1). Schwefelsaures Kupfer ($CuSO_4$); 2). Zinnchlorür ($SnCl_2$); 3). Antimontrichlorid ($SbCl_3$); 4). schwefelsaures Cadmium ($CdSO_4$); 5). Eisenchlorid (Fe_2Cl_6); 6). schwefelsaures Manganoxydul ($MnSO_4$); 7). schwefelsaures Zink ($ZnSO_4$); 8). doppeltchromsaures Ka-

[1]) Siehe Erkl. 1399.

Erkl. 1399. Wenn z. B. Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von schwefelsaurem Zink geleitet wird, so erfolgt kein Niederschlag, bezw. keine Bildung von Schwefelzink, denn die Umsetzung:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Zink	Schwefelwasserstoff	Schwefelzink	Schwefelsäure

kann nicht eintreten, weil Schwefelzink in saurer Lösung nicht bestehen kann, indem es schon von verdünnter Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S$$

Schwefelzink	Schwefelsäure	Schwefelsaures Zink	Schwefelwasserstoff

zersetzt wird.

Lässt man aber Schwefelwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von essigsaurem Zink einwirken, so schlägt sich Schwefelzink nieder, indem letzteres von verdünnter Essigsäure nicht mehr zerlegt wird:

$$Zn(C_2H_3O_2)_2 + H_2S = ZnS + 2\,C_2H_4O_2$$

Essigsaures Zink	Schwefelwasserstoff	Schwefelzink	Essigsäure

Erkl. 1400. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metallsalzlösungen, siehe nebenstehendes Experiment 265, finden folgende Umsetzungen statt:

a). Saure Lösungen.

1). $$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Kupfer	Schwefelwasserstoff	Schwefelkupfer (schwarz)	Schwefelsäure

2). $$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2\,HCl$$

Zinnchlorür	Schwefelwasserstoff	Schwefelzinn (schwarzbraun)	Chlorwasserstoff

3). $$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,HCl$$

Antimonchlorid	Schwefelwasserstoff	Schwefelantimon (orangegelb)	Chlorwasserstoff

4). $CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4$

Schwefelsaures Cadmium — Schwefelwasserstoff — Schwefelcadmium (gelb) — Schwefelsäure

5a). $2\,Fe_2Cl_6 + 2\,H_2S = 4\,FeCl_2 + 4\,HCl + S_2$

Eisenchlorid (braune Lösung) — Schwefelwasserstoff — Eisenchlorür (grünliche Lösung) — Chlorwasserstoff — Schwefel

8a). $2\,K_2Cr_2O_7 + 16\,HCl + 6\,H_2S = 4\,KCl +$

Doppeltchromsaures Kalium (braungelbe Lösung) — Chlorwasserstoff — Schwefelwasserstoff — Chlorkalium

$2\,Cr_2Cl_6 + 14\,H_2O + 3\,S_2$

Chromchlorid (grünliche Lösung) — Wasser — Schwefel

9a). $NaOH + H_2S = NaSH + H_2O$

Natriumhydroxyd — Schwefelwasserstoff — Natriumhydrosulfid (gelbl. Lösung) — Wasser

b). Neutrale bezw. ammoniakalische Lösung.

5b). $2\,FeCl_2 + 2\,H_2S = 2\,FeS + 4\,HCl$

Eisenchlorür — Schwefelwasserstoff — Eisensulfür (schwarz) — Chlorwasserstoff

$HCl + NH_3 = NH_4Cl$

Chlorwasserstoff — Ammoniak — Chlorammonium

6). $MnSO_4 + H_2S + 2\,NH_3 = MnS + (NH_4)_2SO_4$

Schwefelsaures Manganoxydul — Schwefelwasserstoff — Ammoniak — Mangansulfür (fleischrot) — Schwefelsaures Ammonium

7). $ZnSO_4 + H_2S + 2\,NH_3 = ZnS + (NH_4)_2SO_4$

Schwefelsaures Zink — Schwefelwasserstoff — Ammoniak — Schwefelzink (weiss) — Schwefelsaures Ammonium

8b). $Cr_2Cl_6 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = Cr_2(OH)_6 +$

Chromchlorid — Ammoniak — Wasser — Chromoxydhydrat (grünlich)

$6\,NH_4Cl$

Chlorammonium

9b). Das zugefügte Ammoniak verändert das gebildete Natriumhydrosulfid nicht (siehe Erkl. 1401).

Erkl. 1401. Um auch darzuthun, dass das Natriumhydroxyd in 9). mit Schwefelwasserstoff eine Verbindung eingegangen ist, bezw. Schwefel aufgenommen hat, versetze man einen Teil desselben mit etwas Eisenchlorür aus 5). Es entsteht dann sofort ein Niederschlag von Eisensulfür:

$NaSH + NH_3 + FeCl_2 = FeS + NaCl +$

Natriumhydrosulfid — Ammoniak — Eisensulfür — Eisensulfür — Chlornatrium

NH_4Cl

Chlorammonium

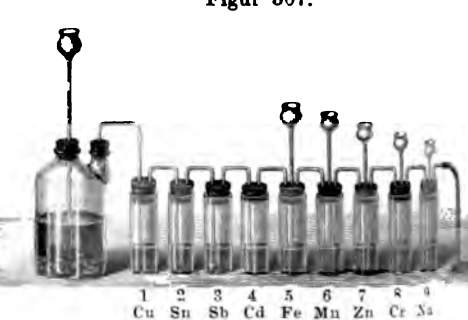
lium ($K_2Cr_2O_7$) und 9). Natriumhydroxyd (NaOH).

Leitet man nun Schwefelwasserstoff durch den Apparat, so scheiden sich nur in den Lösungen 1 bis 4 Schwefelmetalle aus und zwar in 1 als schwarzer, in 2 als schwarzbrauner, in 3 als orangeroter und in 4 als gelber Niederschlag, während die übrigen Lösungen, mit Ausnahme der in 5 und 8, unverändert bleiben. Es werden nämlich das gelbbraune Eisenchlorid infolge seiner Reduktion zu Eisenchlorür und das doppeltchromsaure Kalium durch Zersetzung in Chromchlorid und Chlorkalium grünlich gefärbt und durch ausgeschiedenen Schwefel etwas getrübt.

Giesst man dann durch die Trichterröhren etwas Ammoniak zu Lösungen 5 bis 9, so entstehen jetzt auch in diesen, mit Ausnahme der Natriumhydroxydlösung, Niederschläge, von welchen der in 5 schwarz, der in 6 fleischrot, der in 7 weiss und der in 8 grün gefärbt ist [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1400.

Figur 307.



δ). Ueber die Verwertung des Schwefelwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 517. Welche Verwertung findet der Schwefelwasserstoff im allgemeinen?

Antwort. Der Schwefelwasserstoff (H_2S) findet sowohl in Gasform als auch in wässeriger Lösung in den chemischen Laboratorien eine vielseitige Anwendung. So bildet er ein unentbehrliches analytisches Hilfsmittel, indem man ihn unter anderem nicht nur allein zur Scheidung ganzer Metallgruppen von einander, sondern auch zur direkten Erkennung einzelner Metalle verwenden kann, da er dieselben aus Lösungen als entsprechende und meist verschieden gefärbte Schwefelmetalle ausfällt.

Auch in der Technik wird der Schwefelwasserstoff in grosser Menge angewendet, so z. B. zur Entfernung bezw. Ausfällung der arsenigen Säure aus der Schwefelsäure[1]), beim Ausbringen von Edelmetallen, bei der Darstellung von Theerfarben u. s. w. als Reduktionsmittel etc.

Als wesentlichster Bestandteil der sog. Schwefelquellen wird der Schwefelwasserstoff auch als ein viel gerühmtes Heilmittel gegen die verschiedensten Krankheiten innerlich und äusserlich angewendet.

Erkl. 1402. Wird durch verdünnte und schwach erwärmte Schwefelsäure längere Zeit Schwefelwasserstoff geleitet, so fällt die vorhandene und aus dem zur Fabrikation der Säure verwandten Schwefel stammende arsenige Säure als gelbes Arsentrisulfid aus:

$$\underset{\text{Arsenige Säure}}{2\,H_3AsO_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3\,H_2S} = \underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 1402.

ε). Ueber die Entdeckung des Schwefelwasserstoffs im allgemeinen.

Frage 518. Was ist über die Entdeckung des Schwefelwasserstoffs zu bemerken?

Antwort. Der Schwefelwasserstoff (H_2S) wird mit Sicherheit erst im 16. und 17. Jahrhundert erwähnt, wobei er unter der allgemeinen Bezeichnung „schweflige Dämpfe“ mit einbegriffen ist. Seine Entzündbarkeit erwähnte zwar *Meyer* schon 1764, allein genauer untersucht wurde das Schwefelwasserstoffgas erst 1772 von *Scheele*, welcher es als aus Schwefel, Phlogiston und Wärme zusammengesetzt betrachtete, da er beobachtet hatte, dass es sich beim Erhitzen von Schwefel in brennbare Luft (Wasserstoffgas) bilde. Scheele war auch der erste, welcher reines Schwefelwasserstoffgas durch Behandlung von Schwefeleisen

mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt hatte.

Als eine sauerstofffreie Säure wurde der Schwefelwasserstoff 1796 von *Berthollet* erkannt.

---

b). Ueber das Wasserstoffsupersulfid.

Formel = H_2S_2 (?).

Frage 519. Was ist über das Wasserstoffsupersulfid im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1403. Das Wasserstoffsupersulfid führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Doppelt-Schwefelwasserstoff; Wasserstoffhypersulfid; Wasserstoffdisulfid; Wasserstoffschwefel; hydrothionige Säure; etc.

Antwort. Die Zusammensetzung des Wasserstoffsupersulfids [1]) hat seiner leichten Zersetzbarkeit halber mit Sicherheit bis jetzt noch nicht festgestellt werden können. Die Analogien, welche in Bezug auf Darstellung und allgemeines Verhalten zwischen dem Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) und dem Wasserstoffsupersulfid herrschen, deuten aber darauf hin, dass dem letzteren auch die dem Wasserstoffsuperoxyd analoge Formel H_2S_2 zukommen dürfte.

[1]) Siehe Erkl. 1403.

α). Ueber die Darstellung des Wasserstoffsupersulfids im allgemeinen.

Frage 520. Wie kann man die Wasserstoffsupersulfiddarstellung experimentell zeigen?

Erkl. 1404. Die Calciumpentasulfidbildung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$3\,Ca(OH)_2 + 6\,S_2 = 2\,CaS_5 + CaS_2O_3 + 3\,H_2O$$

Calcium-hydroxyd; Schwefel; Calcium-pentasulfid; Unterschwefligsaures Calcium; Wasser

Durch das längere Kochen zerfällt aber wieder a) ein Teil des unterschwefligsauren Calciums in Schwefel und schwefligsaures Calcium, wovon das letztere infolge Sauerstoffaufnahme b) teilweise wieder in schwefelsaures Calcium (Gips) übergeht, welches sich samt dem ausgeschiedenen Schwefel in der Flüssigkeit absetzt:

a). . . $$2\,CaS_2O_3 = 2\,CaSO_3 + S_2$$

Unterschwefligsaures Calcium; Schwefligsaures Calcium; Schwefel

b). . . $$2\,CaSO_3 + O_2 = 2\,CaSO_4$$

Schwefligsaures Calcium; Sauerstoff; Schwefelsaures Calcium

Antwort. Giesst man konzentrierte Lösung eines Mehrfachschwefelmetalls in mässig konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich am Boden des Mischungsgefässes eine gelbe, ölähnliche Flüssigkeit ab, d. i. Wasserstoffsupersulfid:

$$4\,HCl + 2\,Ca_2S_5 = 2\,CaCl_2 + 3\,S_2 + 2\,H_2S_2$$

Chlorwasserstoff; Calciumpentasulfid; Chlorcalcium; Schwefel; Wasserstoffsupersulfid

Man kann daher die Wasserstoffsupersulfiddarstellung auf folgende Weise experimentell zeigen:

Experiment 266. Man koche zunächst in einer Porzellanschale ca. 1 Stunde lang unter öfterem Umrühren 80 Gramm guten, trockenen, gelöschten Kalk, 100 Gramm

Erkl. 1405. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 266 kommt es darauf an, dass die Calciumpentasulfidlösung in die überschüssige Säure gegossen wird. Würde man umgekehrt verfahren und die Chlorwasserstoffsäure in die Calciumpentasulfidlösung schütten, so erhielte man kein Wasserstoffsupersulfid, sondern unter Schwefelwasserstoffentwickelung feinzerteilten (präzipitierten) Schwefel, sog. Schwefelmilch, indem dann die Reaktion einen andern Verlauf nimmt:

$$CaS_5 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S + 2\,S_2$$

Calciumpentasulfid	Chlorwasserstoffsäure	Chlorcalcium	Schwefelwasserstoff	Schwefel

Erkl. 1406. Zum Einfüllen bezw. Aufbewahren von Wasserstoffsupersulfid eignet sich die durch Fig 308 dargestellte Röhre a b c. Dieselbe ist, bevor sie bei b trichterförmig ausgezogen wird, in c mit etwas trockenem Chlorcalcium versehen. Man macht den Röhrenteil c schwach lauwarm und füllt dann den Trichteransatz a mit Wasserstoffsupersulfid. Es zieht sich dann das letztere beim Abkühlen mittels Eis nach c herab. Hat sich die Röhre bis zu $^2/_3$ gefüllt, so wird der Trichter bei b abgeschmolzen. Es ist aber immerhin ratsam, mit einer bereits längere Zeit aufbewahrten und mit Wasserstoffsupersulfid gefüllten Röhre behutsam umzugehen, da bei eingetretener Zersetzung Explosionsgefahr vorhanden ist.

Figur 308.

Schwefelblumen und 1300 Kubikcentimeter Wasser, lasse dann die so erhaltene braunrote Calciumpentasulfidlösung klar absetzen [1]) und giesse dieselbe hierauf von dem ungelöst gebliebenen Satze in einen Glaskolben vorsichtig ab.

Alsdann vermische man 340 Kubikcentimeter konzentrierte rohe Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) mit 170 Kubikcentimeter Wasser und schütte das Gemisch in einen grossen Scheidetrichter [2]). Giesst man nun auf einmal unter Umrühren die Calciumpentasulfidlösung zu der verdünnten Säure [3]), so entsteht ein milchig-trübes Gemisch, aus welchem sich am Boden des Scheidetrichters in ca. 5 Minuten eine reichliche Menge von Wasserstoffsupersulfid als gelbes Oel sammelt.

Füllt man das auf diese Weise gewonnene Wasserstoffsupersulfid in Glasröhren, und schmilzt dieselben zu, nachdem man zur Absorption der beigemischten feinen Wassertröpfchen noch einige Stückchen trockenen Chlorcalciums der Flüssigkeit zugesetzt hat, so kann man es lange Zeit unzersetzt aufbewahren [4]).

[1]) Siehe Erkl. 1404.
[2]) „ „ 1157.
[3]) „ „ 1405.
[4]) „ „ 1406.

γ). Ueber die Eigenschaften des Wasserstoffsupersulfids im allgemeinen.

Frage 521. Wodurch charakterisiert sich das Wasserstoffsupersulfid im allgemeinen?

Antwort. Das Wasserstoffsupersulfid bildet eine süsslich-bitter schmeckende, widrig riechende, die Nase und Augen heftig reizende, schwere, gelbe und ölähnliche Flüssigkeit von 1,769 spezif. Gewicht.

Es erzeugt auf der Haut weisse Flecken und und wirkt auf verschiedene organische Farbstoffe wie Lackmus und Indigo etc. vorübergehend bleichend.

Das Wasserstoffsupersulfid ist unlöslich in Wasser und Alkohol und löslich in Aether [1]) und Schwefelkohlenstoff. Es lässt sich nur vollkommen wasserfrei und vor dem Zutritt der Luft verwahrt, lange Zeit unzersetzt aufbewahren, zerfällt aber

[1]) Siehe Erkl. 1407.

Erkl. 1407. Eine Lösung von Wasserstoffsupersulfid in Aether ist wenig beständig und scheidet schon nach kurzer Zeit Kristalle von Schwefel aus.

Erkl. 1408. Das Wasserstoffsupersulfid, welches von *Scheele* entdeckt und von *Berthollet* zuerst genauer untersucht wurde, erhielt von letzterem die Formel H_2S_5 und von *Thénard* die Formel H_2S_2. Die direkten Analysen des Wasserstoffsupersulfids ergaben stets mehr Schwefel, da es freien Schwefel leicht löst. Nach den neueren Untersuchungen *Ramsays*

schwankt die Zusammensetzung dieses Körpers zwischen H_2S_7 und H_2S_{10}. *A. W. v. Hofmann* und *E. Schmidt* suchten die Konstitution des Wasserstoffsupersulfids durch Herstellung und Untersuchung seiner Verbindungen mit Strychnin und Brucin: $C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2S_3$, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + 3\,H_2S_2$, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + 3\,H_2S_2 + 3\,H_2O$ festzustellen, aus welchen sich nach der Zersetzung durch Säuren schwere ölige und alle Eigenschaften des Wasserstoffsupersulfids zeigende Tropfen abscheiden, so dass die Existenz der Verbindungen H_2S_3 und H_2S_2 nicht unwahrscheinlich ist.

Eine praktische Verwertung findet das Wasserstoffsupersulfid nicht. Es eignet sich aber sehr gut zur Darstellung flüssigen Schwefelwasserstoffs.

bei Gegenwart von Wasser langsam sch[on] unter gewöhnlicher Temperatur, schnell aber beim Erwärmen auf 60 bis 100° i[n] Schwefelwasserstoff und Schwefel. Dies[e] Zersetzung wird aber besonders energisch und oft unter Feuerschein durch alle Körper bewirkt, welche das Wasserstoffsuperoxyd, mit dem das Wasserstoffsupersulfid in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit hat, zum Zerfall bringen, z. B. Kohlenpulver, Platin, Gold, Silberoxyd, Braunstein etc. in fein zerteiltem Zustand.

Seine Beständigkeit wird ebenso wie beim Wasserstoffsuperoxyd durch Säuren erhöht und Alkalien vermindert.

Das Wasserstoffsupersulfid lässt sich an der atmosphärischen Luft entzünden und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1408.

Frage 522. Wie kann man die Selbstzersetzung des Wasserstoffsupersulfids unter gleichzeitiger Verdichtung des dabei zur Bildung kommenden Schwefelwasserstoffs experimentell zeigen?

Antwort. Wird Wasserstoffsupersulfid in feuchtem Zustand sich selbst überlassen, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefel und reichlicher Schwefelwasserstoffentwickelung:

$$2\,H_2S_x = 2\,H_2S + n\,S_2$$

Wasserstoff-supersulfid	Schwefel-wasserstoff	Schwefel

Findet diese fortschreitende Zersetzung in einem geschlossenen und verhältnismässig engen Raum, z. B. einer zugeschmolzenen Glasröhre statt, so wird der Eigendruck des in grosser Menge auftretenden Schwefelwasserstoffs schliesslich so gross, dass sich der letztere schon bei geringer Abkühlung verflüssigt.

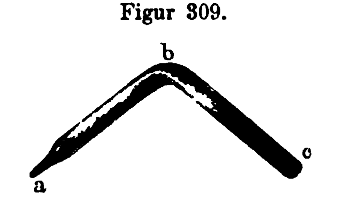
Um diese Erscheinungen experimentell zu zeigen, kann man wie folgt verfahren[1]):

Experiment 267. Man ziehe eine 1.5 Centimeter weite und 35 Centimeter lange, bereits einseitig zugeschmolzene Röhre am offenen Ende trichterförmig aus, s. Fig. 308, biege dieselbe hierauf rechtwinkelig, siehe Fig. 309, und fülle sie dann auf die in der Erkl. 1406 angegebene Weise ca. 7 Centimeter hoch mit feuchtem Wasserstoffsupersulfid. Alsdann stecke man den Röhren-

[1]) Siehe Erkl. 1409.

Erkl. 1409. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 267 muss man vorsichtig zu Werke gehen. Insbesondere vermeide man, die geschlossene und mit Wasserstoffsupersulfid gefüllte Röhre anzustossen oder ohne starke Tuchumhüllung längere Zeit in der warmen Hand zu halten, da dann ein Zerspringen der Röhre leichter vorkommen kann.

Figur 309.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.


Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

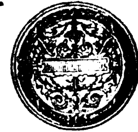
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

449. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 430. — Seite 513—528.
Mit 4 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.**
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 430. — Seite 513—528. Mit 4 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1888.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint **monatlich** in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der **wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der **Hefte** erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen **Kapiteln** angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften **für die Hand** des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die **gehabten Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

schenkel c b in eine Kühlhülse[1]), schmelze jetzt den Trichteransatz bei a gut ab und hänge nun den so gefüllten Apparat an b in einem abgesperrten Raum, mit einem Tuch bedeckt, auf.

Das Wasserstoffsupersulfid zersetzt sich dann allmählich, wird teigig und setzt Schwefelkristalle ab.

Nimmt man dann nach 5 bis 6 Tagen, in welcher Zeit in der Regel der Zerfall des Wasserstoffsupersulfids weit genug vorgeschritten ist, die Röhre vorsichtig und in ein starkes Tuch gewickelt und taucht dieselbe jetzt mit dem Schenkel ab in eine Kältemischung von gestossenem Eis und Kochsalz, so verdichtet sich der unter hohem Eigendruck befindliche Schwefelwasserstoff bei a zu einer leicht beweglichen, wasserhellen Flüssigkeit[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1001.
[2]) „ „ 1410.

Erkl. 1410. Die Verflüssigung des Schwefelwasserstoffs bei dem Experiment 267 durch Eintauchen des Röhrenschenkels a b in die Kältemischung kann man beliebig oft wiederholen. Da aber die Wasserstoffsupersulfidzersetzung stets weiter geht, so wird mit der Zeit auch der Druck grösser. Man sei daher mit bereits länger aufbewahrten Röhren besonders vorsichtig und verwahre dieselben stets an einem sicheren und kühlen Ort.

---

25). Ueber die chemischen Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen, die sog. Schwefelhaloide.

Frage 523. Was ist über die Halogenverbindungen des Schwefels im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Sämtliche Halogenverbindungen des Schwefels lassen sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente darstellen. Hierbei müssen aber letztere in vollkommen trokenem Zustand angewendet werden, indem alle Schwefelhaloide durch Wasser leicht zersetzt werden.

---

a). Ueber die Chlorverbindungen des Schwefels.

Frage 524. Welches sind die bis jetzt bekannten Chlorverbindungen des Schwefels?

Antwort. Schwefel und Chlor, deren Vereinigung mit grosser Leichtigkeit erfolgt, bilden je nach den Mengen- und Temperaturverhältnissen, unter welchen beide Elemente miteinander in Berührung gebracht werden, auch verschiedene Produkte[1]).

Von diesen Chlorverbindungen des Schwefels sind bis jetzt folgende näher bekannt:

[1]) Siehe Erkl. 1411.

Erkl. 1411. Zuerst und zu einer Zeit, wo man über die Natur des Chlors noch in Ungewissheit war, beobachtete *Hagemann* die Einwirkung desselben auf Schwefel, während später *Thomson* und *Berthollet* sich mit der Verbindung selbst von Chlor und Schwefel beschäftigten. Der erstere von beiden nannte die Verbindung salzsaures Schwefeloxyd oder schwefelhaltige Salzsäure und der letztere oxyschweflige Säure. Genauer untersucht wurden die Chlor-Schwefel-

verbindungen zuerst von *Buchholz* und *Davy*, dann von *H. Rose*, *Dumas*, *Marchand* und in neuerer Zeit von *Carius*, *Hübner*, *Guerout* und *Michaelis*.

1). das Schwefelmonochlorid = S_2Cl_2
2). das Schwefeldichlorid = SCl_2
und
3). das Schwefeltetrachlorid = SCl_4

1). Ueber das Schwefelmonochlorid im allgemeinen.

Formel = S_2Cl_2 oder Cl—S—S—Cl. Molekulargewicht = 135,0.

Frage 525. Was ist von der Bildung des Schwefelmonochlorids im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Leitet man durch den Tubulus einer Retorte, in welcher sich schmelzender Schwefel befindet, auf letzteren einen langsamen Strom von vollkommen trockenem Chlor, so wird dasselbe vom Schwefel begierig und unter schwacher Flammenentwickelung absorbiert, indem sich beide Elemente miteinander verbinden. In der Retorte entsteht dann eine rotgelbe Flüssigkeit, nämlich eine Lösung von überschüssigem Schwefel in Schwefelmonochlorid. Unterbricht man nun und zwar bevor aller Schwefel gebunden bezw. aufgelöst ist, die Chlorentwickelung, setzt aber das Erhitzen der Retorte fort, so verflüchtigt sich hauptsächlich das gebildete Schwefelmonochlorid und kann in einer gekühlten Vorlage wieder verdichtet bezw. aufgefangen werden, während der grösste Teil des aufgelösten überschüssigen Schwefels in der Retorte zurückbleibt [1]).

Erkl. 1412. Das bei der ersten Destillation gewonnene Schwefelmonochlorid enthält stets freien Schwefel aufgelöst. Um es nun von diesem Schwefelüberschuss zu reinigen, unterwirft man es so oft der fraktionierten Destillation und fängt dabei stets das zwischen 138 und 139° Uebergehende besonders auf, bis der Siedepunkt des Destillats bei 138° konstant bleibt.

[1]) Siehe Erkl. 1412.

Frage 526. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Schwefelmonochlorids?

Antwort. Das Schwefelmonochlorid [1]), welches aus 47,49 % Schwefel und 52,51 % Chlor besteht, bildet eine schwach rauchende, rotgelbe Flüssigkeit von widrigem, erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch und 1,687 spezif. Gewicht. Es lässt sich unzersetzt destillieren, siedet bei 138° [2]), sinkt in Wasser wie schweres Oel zu Boden, wird aber von demselben nicht gelöst, sondern langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller aber

Erkl. 1413. Das Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Chlordisulfid; Chlorpersulfid; Einfach-Chlorschwefel; Schwefelchlorid; Schwefelchlorür; Halb-Chlorschwefel; Schwefelsemichlorid; Schwefelsulfochlorid; Chlorsupersulfid; Schwefelsalzsäure; Schwefeloxydsalzsäure etc. Im Englischen wird es „Chloride of sulfur“ und im Französischen „Chlorure de soufre“ genannt.

[1]) Siehe Erkl. 1413.
[2]) „ „ 1414.

beim Erhitzen in Chlorwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel zersetzt:

$$4\,S_2Cl_2 + 4\,H_2O = 8\,HCl + 2\,SO_2 + 3\,S_2$$

Schwefelmonochlorid, Wasser, Chlorwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid, Schwefel

Erkl. 1414. Das Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) siedet nach *Chevrier* bei 136° unter 758 Millimeter Druck, nach *Dumas* bei 138° und nach *Carius* bei 138 bis 139° Cels.

Das Schwefelmonochlorid lässt sich mit Benzin und Schwefelkohlenstoff, ohne eine Veränderung zu erleiden, vermischen, wird aber von Aether und Alkohol nur unter Zersetzung gelöst.

Es ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, indem es von demselben bei gewöhnlicher Temperatur circa 67%, weit mehr aber in der Wärme auflöst und ihn dann wieder beim Abkühlen kristallisiert ausscheidet.

Frage 527. Worin besteht die hauptsächlichste Verwertung des Schwefelmonochlorids?

Erkl. 1415. In neuerer Zeit wird zum Vulkanisieren des Kautschuks auch ein Gemisch von Benzin und Schwefelmonochlorid, in welchem etwas Schwefel aufgelöst worden ist, angewandt.

Erkl. 1416. Ein 2 Millimeter dickes Kautschukblatt saugt beim Eintauchen in eine Schwefelmonochloridmischung sein vierfaches Gewicht derselben auf und hält 10 bis 15% Schwefel zurück.

Erkl. 1417. Das Schwefelmonochlorid übt auch auf fette Oele eine eigentümliche Wirkung aus: Fügt man zu einem fetten Oel $^1/_{30}$ Volumen Schwefelmonochlorid und schüttelt, so löst sich das letztere auf und zwar ohne zunächst einen sichtlichen Einfluss auszuüben. Die Masse erwärmt sich dann aber bald und wird zähe. Beträgt der Schwefelmonochloridzusatz $^1/_{10}$ Volumen, so findet eine Wärmesteigerung von 50 bis 60° statt, während das Oel sich in eine dicke, zähe und kautschukähnliche Masse verwandelt.

Antwort. Die hauptsächlichste Verwertung des Schwefelmonochlorids besteht in seiner Anwendung zum Vulkanisieren des Kautschuks.

Hierbei werden die hergestellten Kautschukgegenstände gut gereinigt und getrocknet, wiederholt 1—2 Minuten lang in eine Mischung von $2\,^1/_2$ Teilen Schwefelmonochlorid in 100 Teile Schwefelkohlenstoff[1]) eingetaucht und dann zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs einem Luftstrom von 22—25° ausgesetzt und schliesslich mit einer schwachen alkalischen Lösung von der noch anhängenden Säure vollkommen befreit.

Der Kautschuk nimmt dabei Schwefel in sich auf[2]) und verliert dadurch die unangenehmen Eigenschaften, wie Klebrigkeit etc[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1415.
[2]) „ „ 1416.
[3]) „ „ 1417.

---

2). Ueber das Schwefeldichlorid im allgemeinen.

Formel = SCl_2. Molekulargewicht = 103.

Frage 528. Was kann man von dem Schwefeldichlorid im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Sättigt man auf 0° abgekühltes Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) voll-

kommen mit Chlorgas und verdrängt hierauf das überschüssige, nur absorbierte und nicht gebundene Chlor durch Einleiten von trockenem Kohlensäureanhydridgas, so erhält man Schwefeldichlorid [1]) als eine dunkelbraune Flüssigkeit:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2\,SCl_2$$

Schwefelmonochlorid — Chlor — Schwefeldichlorid

Das Schwefeldichlorid bildet eine ölähnlich dünne, an der Luft rauchende und dem Schwefelmonochlorid ähnlich riechende, höchst unbeständige Verbindung. Es siedet unter Zersetzung bezw. Chlorentwickelung bereits bei 64° und geht allmählich vollständig wieder in Schwefelmonochlorid über.

Das Schwefeldichlorid hat ein spezif. Gewicht von 1,620, sinkt also in Wasser unter, und wird von diesem noch schneller als Schwefelmonochlorid zersetzt:

$$4\,SCl_2 + 4\,H_2O = 8\,HCl + 2\,SO_2 + S_2$$

Schwefeldichlorid — Wasser — Chlorwasserstoff — Schwefligsäureanhydrid — Schwefel

Es findet eine technische Verwertung von Belang nicht und hat nur ein wissenschaftliches Interesse [2]).

Erkl. 1418. Das Schwefeldichlorid (SCl_2), auch Schwefeldichlorür genannt, führt sowohl die Bezeichnung „Zweifach-Chlorschwefel" als auch „Einfach-Chlorschwefel". Ausserdem findet man für diese Verbindung hier und da noch folgende Namen angewandt: Chlorschwefel, Schwefelbischlorid, Chlormonosulfid und Chlorsulfid.

Erkl. 1419. Das Schwefeldichlorid (SCl_2) wurde zwar von *H. Rose* zuerst dargestellt, jedoch nicht von ihm, sondern erst von *Dumas* als bestimmte Verbindung erkannt. Genauer festgestellt wurde die Existenz des Schwefeldichlorids durch *Hübner* und *Guerout*, deren Versuche auch von *Dalziel* und *Thorpe* bald bestätigt wurden.

[1]) Siehe Erkl. 1418.
[2]) „ „ 1419.

3). Ueber das Schwefeltetrachlorid im allgemeinen.

Formel = SCl_4. Molekulargewicht = 174.

Frage 529. Was kann man von dem Schwefeltetrachlorid im allgemeinen hervorheben?

Antwort. Wird Schwefeldichlorid (SCl_2) auf —20 bis —22° abgekühlt, so nimmt es noch 1 Molekul Chlor auf und geht direkt in Schwefeltetrachlorid (SCl_4) über:

$$SCl_2 + Cl_2 = SCl_4$$

Schwefeldichlorid — Chlor — Schwefeltetrachlorid

Man erhält daher das Schwefeltetrachlorid [1]), wenn man in stark abgekühltes Schwefeldichlorid so lange trockenes Chlor-

Erkl. 1420. Das Schwefeltetrachlorid führt ausser der Bezeichnung „Schwefeltetrachlorür" auch noch den Namen „Vierfach-Chlorschwefel".

[1]) Siehe Erkl. 1420.

gas einleitet, bis vollkommene Sättigun erfolgt ist.

Das Schwefeltetrachlorid (SCl_4) bildet eine leichtbewegliche, gelbbraune Flüssigkeit. Es ist äusserst unbeständig, zersetzt sich schon wieder beim Herausnehmen des Gefässes aus der Kältemischung unter heftigem Aufschäumen in Schwefeldichlorid und Chlor und wird von Wasser mit grosser Lebhaftigkeit in Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff zerlegt:

$$SCl_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl$$

Schwefeltetrachlorid, Wasser, Schwefligsäureanhydrid, Chlorwasserstoff

Einer praktischen Verwertung ist das Schwefeltetrachlorid schon seiner leichten Zersetzbarkeit halber kaum fähig; es hat daher nur ein wissenschaftliches Interesse. [1])

[1]) Siehe Erkl. 1421.

Erkl. 1421. Die Verbindung SCl_4, d. i. Schwefeltetrachlorid, wurde schon von *H. Rose* erkannt, indem er die übrigen Schwefelchlorverbindungen für Gemische der ersteren mit Schwefel hielt.

Die Existenz des Schwefeltetrachlorids suchte zuerst *Carius* dadurch nachzuweisen, dass er braunen und mit Chlor gesättigten sog. Chlorschwefel auf organische Verbindungen einwirken liess, während *Michaelis* den Vierfach-Chlorschwefel in isoliertem Zustand dargestellt hat.

b). Ueber die Bromverbindungen des Schwefels.

Frage 530. Was ist über die Bromverbindungen des Schwefels im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Von den Verbindungen des Schwefels mit Brom ist nur eine mit Sicherheit bekannt. Es ist dies die in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften dem Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) analoge Verbindung:

$$\text{Schwefelbromid}^{1)} = S_2Br_2$$

[1]) Siehe Erkl. 1422.

Erkl. 1422. Das Schwefelbromid (S_2Br_2) wird auch Bromschwefel und Schwefelbromür genannt.

Ueber das Schwefelbromid im allgemeinen.

Formel = S_2Br_2. Molekulargewicht = 224.

Frage 531. Was kann man von dem Schwefelbromid hervorheben?

Antwort. Lässt man 1 Molekul Brom (160 Gewichtsteile) auf 1 Molekul Schwefel (64 Gewichtsteile) einwirken, so löst sich letzterer unter schwacher [1]) Wärmeentwickelung und man erhält eine klare tiefrote und ähnlich wie Quecksilber am Glase nicht haftende ölartige Flüssigkeit, welche aus Schwefelbromid besteht.

[1]) Siehe Erkl. 1423.

Erkl. 1423. Wenn man das Gemisch von Brom und Schwefel schüttelt, so findet die Auflösung des Schwefels bezw. die Verbindung beider Elemente miteinander unter bedeutender Wärmeentwickelung statt.

Es hat ein spezifisches Gewicht von 2,629, sinkt in Wasser wie schweres Oel zu Boden, wird von Schwefelkohlenstoff leicht gelöst, siedet zwischen 200 und 210° und lässt sich, nicht ohne teilweise zersetzt zu werden, destillieren [1]).

Das Schwefelbromid löst in der Hitze grössere Mengen von Schwefel, und scheidet denselben wieder beim Erkalten kristallinisch aus, zersetzt sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur allmählich und in der Wärme schneller und stürmischer:

$$4\,S_2Br_2 + 4\,H_2O = 3\,S_2 + 2\,SO_2 + 8\,HBr$$

Schwefelbromid, Wasser, Schwefel, Schwefligsäureanhydrid, Bromwasserstoff

Mit Ammoniak setzt sich das Schwefelbromid äusserst heftig und unter starker Wärmeentwickelung in Schwefel, Stickstoff und Bromammonium um [2]):

$$3\,S_2Br_2 + 8\,NH_3 = 6\,NH_4Br + N_2 + 3\,S_2$$

Schwefelbromid, Ammoniak, Bromammonium, Stickstoff, Schwefel

Es hat nur ein wissenschaftliches Interesse und findet eine praktische Verwertung noch nicht.

[1]) Siehe Erkl. 1424.
[2]) „ „ 1425.

Erkl. 1424. Bei wiederholter fraktionierter Destillation des Schwefelbromids wird dasselbe zwischen 200 und 210° ziemlich rein erhalten. Letzteres ist auch der Fall, wenn man demselben einen kleinen Ueberschuss von Brom zusetzt und dann durch die Mischung längere Zeit einen Strom von trockenem Kohlensäuregas leitet. Das Schwefelbromid bleibt dann ziemlich rein zurück.

Erkl. 1425. Löst man Schwefelbromid in Schwefelkohlenstoff und versetzt dann das Gemisch mit Ammoniak, so steigert sich die infolge der Zersetzung stattfindende Wärmeentwickelung bis zum Sieden. Setzt man aber dem Schwefelkohlenstoff vorher noch etwas Phosphorauflösung zu, so erfolgt beim Ammoniakzusatz Entzündung (siehe Erkl. 1426).

Erkl. 1426. Die durch Ammoniak leicht entzündbare Mischung von Schwefelbromid und Schwefelkohlenstoff, in welchem etwas Phosphor aufgelöst ist, wurde von *Guyot* „Flüssiges Feuer“ genannt.

c). Ueber die Jodverbindungen des Schwefels.

Frage 532. Was ist von den Jodverbindungen des Schwefels im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Jod und Schwefel lassen sich leicht und in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. Die Schmelze erscheint beim Erkalten [1]) in der Regel schwarzgrau und strahlig kristallisiert, lässt aber bereits beim Liegen an der Luft Jod entweichen und gibt schon an Alkohol alles Jod ab, so dass schliesslich nur noch reiner Schwefel zurückbleibt. Die auf solche Weise gewonnenen Körper verhalten sich also mehr wie

[1]) Siehe Erkl. 1427.

Erkl. 1427. Lässt man nach *Lestini* eine aus Jod und Schwefel erhaltene Schmelze langsam abkühlen, so sondert sich dieselbe in zwei Teile, nämlich in eine jodärmere, spezifisch leichtere, und in eine jodreichere, spezifisch schwerere Schicht.

Lösungen oder Gemische und weniger wie bestimmte chemische Verbindungen; letztere können wenigstens auf diesem Wege nicht erhalten werden [1]).

Hiergegen wurden auf indirektem Wege und durch kristallinische Ausscheidung aus einer Lösung beider Elemente folgende zwei Verbindungen dargestellt:

1). Schwefelmonojodid oder Einfach-Jodschwefel $= S_2J_2$

und

2). Schwefelhexajodid oder Sechsfach-Jodschwefel $= SJ_6$

[1]) Siehe Erkl. 1428.

Erkl. 1428. Nach *Gay-Lussac* liegt der Schmelzpunkt der durch Zusammenschmelzen von Jod und Schwefel erhaltenen Massen stets unter 60°.

---

1). Ueber das Schwefelmonojodid oder den Einfach-Jodschwefel im allgemeinen.

Formel $= S_2J_2$. Molekulargewicht = 318.

Frage 533. Was ist von dem Schwefelmonojodid im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Lässt man in einer zugeschmolzenen Röhre 2½ Teile Jodäthyl auf 1 Teil Schwefelmonochlorid 12 Stunden lang einwirken, so findet folgende Umsetzung statt:

$$S_2Cl_2 + 2\,C_2H_5J = S_2J_2 + 2\,C_2H_5Cl$$

Schwefelmonochlorid — Jodäthyl — Schwefelmonojodid — Chloräthyl

Oeffnet man hierauf die Röhre ein wenig, indem man nur die zugeschmolzene Spitze abbricht, und erwärmt dann die Flüssigkeit schwach mit der Hand, so verflüchtigt sich das Chloräthyl in kurzer Zeit, während in der Röhre das Schwefelmonojodid in Form schöner glänzender und jodähnlicher Kristalle zurückbleibt [1]).

Das Schwefelmonojodid [2]), welches nur eine geringe Beständigkeit hat, ist wenig untersucht und findet auch eine belangreiche Verwertung nicht.

[1]) Siehe Erkl. 1429.
[2]) „ „ 1430.

Erkl. 1429. Die Darstellung des Schwefelmonojodids aus Schwefelmonochlorid und Jodäthyl wurde von *Guthrie* zuerst vorgeschlagen.

Erkl. 1430. Das Schwefelmonojodid (S_2J_2), welches auch Jodbisulfid, Jodschwefel, Schwefelsemijodid etc. genannt wird, findet noch hie und da äusserlich in Form von Salben als Heilmittel Anwendung. Zu diesem Zweck stellt man es einfach durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Schwefelblumen mit 4 Teilen Jod dar. Es wird dann unter den Bezeichnungen: lateinisch = Sulfur jodatum; englisch = Jodide of sulfur und französisch = Jodure de soufre verwendet.

2). Ueber das Schwefelhexajodid oder den Sechsfach-Jodschwefel im allgemeinen.

Formel = SJ_6.

Frage 534. Was ist von dem Schwefelhexajodid im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Ueberlässt man eine Lösung von 1 Teil Schwefel und 24 Teilen Jod in 100 Teilen Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur der langsamen Verdunstung, so scheiden sich grauschwarze jodähnliche Kristalltafeln von Schwefelhexajodid (SJ_6) aus[1].

Das Schwefelhexajodid gibt an Alkohol und konzentrierte Kaliumhydroxydlösung alles Jod ab und zerfällt bereits beim Liegen an der Luft[2]. Es hat seiner geringen Beständigkeit halber auch nur ein wissenschaftliches Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1431.
[2]) „ „ 1432.

Erkl. 1431. Enthält die Schwefelhexajodidlösung Jod im Ueberschuss, so kristallisiert zuerst dies, ist aber Schwefel überschüssig, so scheidet sich zuerst das Hexajodid und dann erst der Schwefel aus.

Erkl. 1432. Nach *G. vom Rath* hinterlässt das Schwefelhexajodid beim Liegen an der Luft ein Skelett von Schwefel, welches noch die Kanten und Ecken der ursprünglichen Kristalle deutlich erkennen lässt.

---

d). Ueber die Fluorverbindungen des Schwefels.

Frage 535. Was ist bis jetzt über die Fluorverbindungen des Schwefels bekannt?

Antwort. Bei der Einwirkung von Schwefel auf schmelzendes Fluorsilber (AgFl) erhielt *G. Gore* neben Schwefelsilber (Ag_2S) eine Schwefel-Fluorverbindung (Fluorschwefel) in Form eines schweren, farblosen Dampfes. Letzterer kondensierte sich bei 0° noch nicht, griff Glas an, rauchte an der Luft stark und roch eigentümlich, an Chlorschwefel und schweflige Säure gleichzeitig erinnernd.

Es konnten aber bis jetzt, der leichten Zersetzbarkeit und stark ätzenden Eigenschaften halber, Fluorverbindungen des Schwefels weder rein erhalten noch näher untersucht werden.

---

26). Ueber die chemischen Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Frage 536. Welches sind die bis jetzt bekanntesten Sauerstoffverbindungen des Schwefels?

Antwort. Schwefel und Sauerstoff verbinden sich in vier Verhältnissen miteinander. Dementsprechend gibt es auch

4 Oxyde des Schwefels, von welchen sich aber nur zwei mit den Elementen des Wassers zu Säuren vereinigen.

Ausserdem existiert aber noch eine Reihe anderer Oxydsäuren des Schwefels, von denen Anhydride bis jetzt noch nicht bekannt sind und welche teilweise nicht in freiem Zustand, sondern nur in Form von Salzen darstellbar sind.

Als Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind demnach anzuführen:

1). Schwefelsesquioxyd = S_2O_3
2). Schwefeldioxyd = SO_2
3). Schweflige Säure = H_2SO_3
4). Schwefeltrioxyd = SO_3
5). Schwefelsäure = H_2SO_4
6). Schwefelheptoxyd = S_2O_7
7). Hydroschweflige Säure = H_2SO_2
8). Dithionige Säure = $H_2S_2O_3$
9). Dithionsäure = $H_2S_2O_6$
10). Trithionsäure = $H_2S_3O_6$
11). Tetrathionsäure = $H_2S_4O_6$
12). Pentathionsäure = $H_2S_5O_6$
13). Pyroschwefelsäure = $H_2S_2O_7$

(Siehe Erkl. 1433.)

Erkl. 1433. Die Säuren mit 1 Atom Schwefel nennt man „Monothionsäuren" und die mit 2 und mehreren Atomen Schwefel „Polythionsäuren". Diese Nomenklatur gründet sich auf die Angabe der im Molekul enthaltenen Schwefelatome mittels griechischer Zahlwörter (siehe die Erkl. 621 u. 726), welchen das von dem griechischen θεῖον (theion) = Schwefel abgeleitete Wort „thion" angehängt wird.

---

1). Ueber das Schwefelsesquioxyd im allgemeinen.

Formel = S_2O_3. Molekulargewicht = 112.

Frage 537. Was ist von dem Schwefelsesquioxyd im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Trägt man in vollkommen reines, frisch dargestelltes, flüssiges Schwefelsäureanhydrid, welches sich in kleinen und durch Wasser kühl gehaltenen Reagenscylindern befindet, von Zeit zu Zeit etwas trockene Schwefelblumen ein, so zerfliesst jedesmal der Schwefel im Moment der Berührung mit dem Schwefelsäureanhydrid zu blau gefärbten und rasch untersinkenden Schwefelsesquioxydtröpfchen, welche alsbald kristallinisch erstarren:

$$\underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{trioxyd}\\\text{(Schwefelsäure-}\\\text{anhydrid)}}}{2\,SO_3} = \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{sesquioxyd}}}{2\,S_2O_3}$$

Giesst man dann das überschüssige Schwefelsäureanhydrid ab und verdunstet

hierauf den Rest durch kurzes Erwärmen auf 30 bis 35°, so erhält man das Schwefelsesquioxyd (S_2O_3) als eine bläulich grüne und leicht zerreibliche Salzkruste.

Das Schwefelsesquioxyd ist wenig beständig, zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen, in Schwefligsäureanhydrid und äusserst fein zerteilten und daher grün gefärbt erscheinenden Schwefel:

$$4\,S_2O_3 = 6\,SO_2 + S_2$$

Schwefelsesquioxyd, Schwefligsäureanhydrid, Schwefel

Mit Wasser zersetzt sich das Schwefelsesquioxyd unter heftigem Zischen und Ausscheidung von weichem zähem Schwefel in Schwefelsäure, schweflige Säure und dithionige Säure etc.

Das Schwefelsesquioxyd löst sich in hydrathaltigem Schwefelsäureanhydrid mit blauer Farbe, während es von ganz reinem Anhydrid nicht aufgenommen wird[1].

[1]) Siehe Erkl. 1434.

Erkl. 1434. Das Schwefelsesquioxyd (S_2O_3), welches nur ein wissenschaftliches Interesse hat, wurde von *R. Weber* 1875 zuerst als ein neues bestimmtes Oxyd des Schwefels erkannt. *Buchholz* bemerkte zwar bereits 1804, als er in der Absicht, eine recht grosse Ausbeute an fester Schwefelsäure zu erhalten, ein Gemisch von Schwefel und rauchender Schwefelsäure in einer Retorte erhitzte bezw. der Destillation unterwarf, dass sich der Schwefel zu einer blaugefärbten Flüssigkeit auflöst, fand aber dafür eine zutreffende Erklärung noch nicht. Ebenso stellte *Vogel* (1812) und *Wach* in dieser Richtung Versuche an, indem sie Schwefel in Schwefelsäureanhydrid lösten und dabei, je nach den angewandten Schwefelmengen, blaue, grüne und braune Flüssigkeiten erzielten. Ebenso wurden auch von *Berzelius* und später von *Stein* über das Verhalten von Schwefel zu Schwefelsäureanhydrid Untersuchungen angestellt, die sie zu der Annahme führten, dass in der erwähnten blauen Flüssigkeit entweder der Schwefel gelöst oder in feinzerteiltem Zustand enthalten sei.

2). Ueber das Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid.

Formel = SO_2 oder $S{<}^{O}_{O}$ Molekulargewicht = 64.

α). Ueber die Bildung und Darstellung des Schwefeldioxyds im allgemeinen.

Frage 538. Welches sind die hauptsächlichsten Bildungsweisen des Schwefeldioxyds?

Antwort. Die hauptsächlichsten Bildungsweisen des Schwefeldioxyds[1]) sind folgende:

1). die Bildung durch Verbrennung oder Oxydation von Schwefel und
2). die Bildung durch Reduktion von Schwefelsäure.

Infolge Oxydation von Schwefel entsteht das Schwefeldioxyd hauptsächlich[2]):

a). Beim Verbrennen von Schwefel bei Zutritt von Sauerstoff:

$$S_2 + 2\,O_2 = 2\,SO_2$$

Schwefel, Sauerstoff, Schwefeldioxyd

[1]) Siehe Erkl. 1435.
[2]) „ „ 1436.

Erkl. 1435. Das Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid, welches sich hauptsächlich in den vulkanischen Gasen natürlich vorfindet und zwar oft in ganz beträchtlichen Mengen, wird in der Regel schlechtweg „schweflige Säure“ genannt. Ausserdem führt es aber hie und da auch noch die Bezeichnung „Schwefeltetraoxyd“, indem man den Schwefel als mit 4 Sauerstoffvalenzen gebunden betrachtet: O=S=O, und „monothionige Säure“; „flüchtiger Schwefelgeist“ oder „Spiritus sulphuris per campanam“; „flüchtige, phlogistisierte, unvollkommene Schwefelsäure“ etc. etc.

b). Beim Erhitzen (Rösten) von natürlich vorkommenden Schwefelmetallen, wie Schwefelkies etc., an der atmosphärischen Luft:

$$2\,FeS_2 = 2\,FeS + S_2$$

$2\,FeS_2$	$2\,FeS$	S_2
Schwefelkies (Eisendisulfid)	Eisensulfür	Schwefel

$$S_2 + 2\,O_2 = 2\,SO_2$$

S_2	$2\,O_2$	$2\,SO_2$
Schwefel	Sauerstoff	Schwefeldioxyd

Erkl. 1436. Schwefeldioxyd bildet sich auch, wenn man konzentrierte Schwefelsäure mit Schwefel erhitzt. Hierbei findet, wie nachstehende Umsetzungsgleichung darthut, eine Oxydation des Schwefels und eine Reduktion der Schwefelsäure gleichzeitig statt:

$$S_2 + 4\,H_2SO_4 = 4\,H_2O + 6\,SO_2$$

S_2	$4\,H_2SO_4$	$4\,H_2O$	$6\,SO_2$
Schwefel	Schwefelsäure	Wasser	Schwefeldioxyd

c). Beim Erhitzen von Schwefel mit Metalloxyden, wie Mangansuperoxyd, Kupferoxyd etc.:

$$MnO_2 + S_2 = MnS + SO_2$$

MnO_2	S_2	MnS	SO_2
Mangansuperoxyd	Schwefel	Schwefelmangan	Schwefeldioxyd

$$4\,MnO_2 + S_2 = 4\,MnO + 2\,SO_2$$

$4\,MnO_2$	S_2	$4\,MnO$	$2\,SO_2$
Mangansuperoxyd	Schwefel	Manganoxydul	Schwefeldioxyd

$$2\,CuO + S_2 = Cu_2S + SO_2$$

$2\,CuO$	S_2	Cu_2S	SO_2
Kupferoxyd	Schwefel	Kupfersulfür	Schwefeldioxyd

d). Beim Glühen von Schwefel mit schwefelsaurem Calcium:

$$CaSO_4 + S_2 = CaS + 2\,SO_2$$

$CaSO_4$	S_2	CaS	$2\,SO_2$
Schwefelsaures Calcium (Gips)	Schwefel	Schwefelcalcium	Schwefeldioxyd

Erkl. 1437. Eine vorteilhafte Methode der Schwefeldioxydgasdarstellung ist nach *E. Stolba* die des Erhitzens eines zerriebenen Gemisches von 2,4 Teilen entwässertem, schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Teil Schwefel:

$$FeSO_4 + S_2 = FeS + 2\,SO_2$$

$FeSO_4$	S_2	FeS	$2\,SO_2$
Schwefelsaures Eisenoxydul	Schwefel	Eisensulfür	Schwefeldioxyd

Auch beim Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul für sich allein bildet sich Schwefeldioxyd:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

$2\,FeSO_4$	Fe_2O_3	SO_3	SO_2
Schwefelsaures Eisenoxydul	Eisenoxyd	Schwefeltrioxyd	Schwefeldioxyd

Infolge Reduktion von Schwefelsäure entsteht das Schwefeldioxyd hauptsächlich[1]):

a). Beim Erwärmen von Schwefelsäure mit gewissen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber, Silber etc.:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2$$

Cu	$2\,H_2SO_4$	$CuSO_4$	$2\,H_2O$	SO_2
Kupfer	Schwefelsäure	Schwefelsaures Kupfer	Wasser	Schwefeldioxyd

b). Beim Kochen von konzentrierter Schwefelsäure und Kohle:

$$C_2 + 4\,H_2SO_4 = 2\,CO_2 + 4\,H_2O + 4\,SO_2$$

C_2	$4\,H_2SO_4$	$2\,CO_2$	$4\,H_2O$	$4\,SO_2$
Kohlenstoff	Schwefelsäure	Kohlendioxyd	Wasser	Schwefeldioxyd

---

[1]) Siehe Erkl. 1437.

Frage 539. Wie kann man die Bildung bezw. Darstellung des Schwefeldioxyds experimentell veranschaulichen?

Figur 310.



Figur 311.



Erkl. 1438. Der Rückstand besteht bei Anwendung von 6 Teilen Mangansuperoxyd und 1 Teil Schwefel aus Manganoxydul und von 6 Teilen Mangansuperoxyd und 4 Teilen Schwefel aus Schwefelmangan, welch letzteres sich wieder zur Darstellung von Schwefelwasserstoff gut verwerten lässt.

Erkl. 1439. Will man bei nebenstehendem Experiment 270 das sich bildende Schwefeldioxyd gewinnen, so muss man dem zu verwendenden Apparat eine der Fig. 13 entsprechend ähnliche Einrichtung geben und das Gas über Quecksilber auffangen. Handelt es sich aber darum, auf diese Weise grössere Mengen von Schwefeldioxyd zu erhalten, so führt man das Erhitzen des Gemisches von Schwefel mit Metalloxyden, wie in dem Experiment 156 gezeigt ist,

Antwort. Die Bildung bezw. Darstellung des Schwefeldioxyds kann man unter anderem wie folgt experimentell veranschaulichen:

1). Durch Verbrennung bezw. Oxydation von Schwefel.

Experiment 268. Aus Schwefel- und Atmosphärsauerstoff: Man befestige an einem Draht, welcher durch ein Brettchen oder einen Kork gezogen ist, einen sog. Schwefelspan, entzünde denselben und senke ihn nun rasch, wie in der Figur 310 dargestellt ist, in der Weise in ein leeres Glasgefäss, dass die Oeffnung des letzteren verschlossen wird. Der Schwefel verbrennt dann auf Kosten des Sauerstoffs der eingeschlossenen atmosphärischen Luft zu Schwefeldioxyd. Das jetzt in der Glasflasche befindliche Gas hat einen dem Schwefeldioxyd eigentümlichen sog. Schwefelgeruch und bleicht ein in dasselbe gehaltenes feuchtes Stück blaues Lackmuspapier.

Experiment 269. Durch Rösten von Schwefelmetallen: Man zerkleinere etwas Schwefelkies (FeS_2) und erhitze denselben unter öfterem Umstechen, wie in der Figur 311 versinnlicht ist, mittels einer starken Gasflamme in einem unbedeckten Porzellantiegel. Es scheidet dann aus je 1 Molekul Schwefelkies (FeS_2), 1 Atom Schwefel, welcher sich aber sofort oxydiert, indem er zu Schwefeldioxyd (SO_2) verbrennt.

Experiment 270. Aus Schwefel und Metalloxyden: Man zerreibe 1 Teil Schwefel mit 6 Teilen Mangansuperoxyd[1]) oder 4 Teilen Kupferoxyd zu einem feinen Pulver, schütte dann von dieser Mischung soviel in einen weiten, trockenen Reagenscylinder[2]), dass letzterer hiervon 2 bis 3 Centimeter hoch gefüllt ist. Erhitzt man nun das Gemisch von Schwefel und Metalloxyd, so entweicht Schwefeldioxyd und ein über die Reagenscylinderöffnung gehaltenes feuchtes Stück von blauem Lackmuspapier wird sofort gerötet und schliesslich vollständig gebleicht.

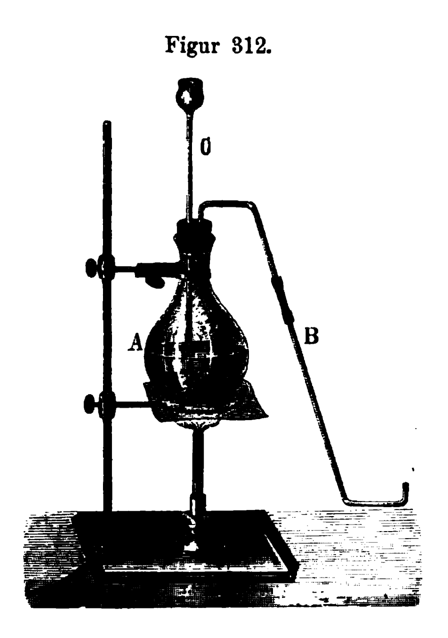
Experiment 271. Aus Schwefel und schwefelsaurem Calcium: Man mische durch inniges Zerreiben 20 Teile schwefelsaures Calcium (Gips) mit 5 Teilen Schwefel,

---

[1]) Siehe Erkl. 1438.
[2]) „ „ 1439.

in einer Verbrennungsröhre aus. Letztere wird dann nur zur Hälfte mit jener Mischung, und von B^1 ab, siehe Fig. 198, noch handbreit mit unvermischtem Braunstein bezw. Kupferoxyd gefüllt. Das Erhitzen der Röhre wird dann zunächst bei B^1 begonnen und, allmählich rückwärts gehend, fortgesetzt.

Figur 312.



Erkl. 1440. Will man das Schwefeldioxydgas über Quecksilber auffangen, so bediene man sich des folgenden durch die Fig. 313 versinnlichten Apparats: Der Glaskolben A, welcher zur Aufnahme von Schwefelsäure und Kupfer dient, ist mit einer Sicherheitsröhre S versehen und steht durch die Röhre R mit einem Reinigungsapparat T in Verbindung. Letzterer ist mit Stückchen von trockenem schwefelsaurem Kalium gefüllt, welches den Zweck hat, mitgerissene und verdampfende Schwefelsäure zu binden:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$$

Schwefelsaures Kalium — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Kalium

und übergehende Feuchtigkeit zu kondensieren. Von dem sog. Trockenturm T entweicht das Schwefeldioxydgas vollständig entsäuert und wesentlich entwässert durch die Leitung r nach dem in der Quecksilberwanne W stehenden Auffangcylinder C.

Handelt es sich aber darum, vollkommen gereinigtes Schwefeldioxydgas zu gewinnen, so leite man dasselbe zuerst durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, und dann noch durch zwei sog. Trockentürme, wovon der erste schwefelsaures Kalium und der letzte Chlorcalcium enthält.

fülle eine aus schwerschmelzbarem Glas hergestellte Verbrennungsröhre mit diesem Gemenge $^2/_3$ voll und den dann noch freibleibenden Röhrenteil mit unvermischtem Gips. Hierauf erzeuge man durch wagerechtes Aufklopfen einen Kanal über dem Gemenge der Röhre und versehe letztere mit einem Kork, in welchen die Gasleitungsröhre eingeschoben ist. Erhitzt man dann allmählich die Verbrennungsröhre, und zwar mit dem Teil beginnend, wo sich die reine Gipsschicht befindet, nach hinten weitergehend, bis zur Rotglut, so entweicht ein langsamer Strom von Schwefeldioxyd.

2). Durch Reduktion von Schwefelsäure.

Experiment 272. Aus Schwefelsäure und Metall: Man bringe Kupferdrehspäne oder -blechschnitzel in den Glaskolben A, siehe Figur 312, versehe denselben mit der Gasleitungsröhre B und der Trichterröhre C und befestige ihn dann an einem Stativ, auf dessen Tragring ein engmaschiges Drahtnetz gelegt ist. Alsdann giesse man durch die Trichterröhre C so viel konzentrierte Schwefelsäure in den Kolben A, dass das Kupfer von derselben reichlich bedeckt ist. Hierauf beginne man den Kolben zuerst schwach und dann ganz allmählich stärker so lange zu erhitzen, bis eine reichliche Schwefeldioxydentwickelung stattfindet. Ist letzteres eingetreten, so verkleinere man unverzüglich die Gasflamme, da sonst ein Aufschäumen und Uebersteigen des Kolbeninhalts erfolgt. Fängt die Masse im Kolben an, teigig zu werden, so unterbreche man das Erhitzen bezw. den ganzen Versuch, indem dann der grösste Teil der Schwefelsäure zersetzt ist.

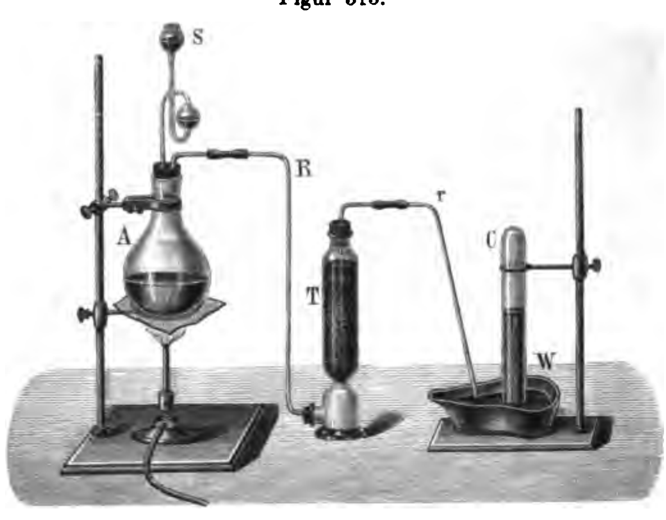
Das Schwefeldioxydgas muss, wenn man es gewinnen will, über Quecksilber aufgefangen werden.[1])

Experiment 273. Aus Schwefelsäure und Kohle: Man erhitze in derselben Weise, wie in vorstehendem Experiment 272 angegeben ist, statt zerkleinertem Kupfer grobgepulverte Holzkohle mit konzentrierter Schwefelsäure. Das so erhaltene Gas bildet dann aber ein Gemisch von Schwefeldioxydgas mit Kohlendioxydgas und kann daher nicht zu jedem Zweck benützt werden.

---

[1]) Siehe Erkl. 1440.

Figur 313.



β). Ueber die Eigenschaften des Schwefeldioxyds im allgemeinen.

Frage 540. Welche Eigenschaften hat hauptsächlich das Schwefeldioxyd?

Antwort. Das Schwefeldioxyd, welches aus 50% Schwefel und 50% Sauerstoff zusammengesetzt ist, hat unter anderen hauptsächlich folgende Eigenschaften:

Es bildet unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ein farbloses Gas von erstickendem und lange anhaltendem charakteristischen Geruch und Geschmack brennenden Schwefels, hat ein Volumengewicht von 32 auf Wasserstoff = 1 und von 2,234 auf Luft = 1 bezogen. Bei einer Temperatur von 0° und einem Barometerstand von 766 Millimeter wiegt 1 Liter (1000 Kubikcentimeter) = 2,8689 Gramm.

Das Schwefeldioxyd (SO_2) ist leicht kondensierbar [1]) und verdichtet sich schon unter gewöhnlichem Luftdruck bei —8 bis —9° zu einer leichtbeweglichen, farblosen und bei —18° siedenden Flüssigkeit von 1,4333 spezif. Gewicht bei 0°, welche bei ihrer Verdunstung grosse Kälte erzeugt, bei —75 bis —80° erstarrt und dann eine eis- oder schneeartige, bei —70° schmelzende Masse bildet.

Erkl. 1441. Die Verflüssigung des Schwefeldioxydgases erfolgt:

Bei einer Temperatur von:	Unter einem Druck von:
0° Cels.	1,5 Atmosphären
+ 9° „	2,0 „
+ 17,8° „	2,8 „

[1]) Siehe Erkl. 1441.

Erkl. 1442. Das Schwefeldioxydgas (SO_2) erregt, in geringer Menge der Atemluft beigemengt, heftiges Husten. Bei plötzlichem Einatmen von viel Schwefeldioxydgas, wie es beim Platzen der Apparate leicht der Fall sein kann, treten heftige Brustbeklemmungen ein, welchen zuweilen gefährliche Blutstürze folgen. Ebenso nachteilig wirkt das Gas auf Tiere. Besonders empfindlich dagegen sind aber die Vögel, welche sehr bald in Luft, der Schwefeloxydgas beigemischt ist, zu Grunde gehen. Aber auch auf die Pflanzen übt das Gas einen schädlichen Einfluss aus. Der Hüttenrauch und besonders die bei der Schwefelschmelzerei entweichenden Gase, welche viel Schwefeldioxyd enthalten, schädigen denn auch die Vegetation auf grosse Entferung hin. Ebenso verkümmern Pflanzen in Räumen, in welchen ungenügend gereinigtes Leuchtgas gebrannt wird.

Erkl. 1443. Unter den gewöhnlichen Luftdruckverhältnissen löst 1 Volumen:

bei einer Temperatur von:	Wasser:	Alkohol:
0° Cels. =	79,789 Volumen	328,62 Volumen
4° „ =	69,828 „	265,81 „
10° „ =	56,647 „	190,31 „
15° „ =	47,276 „	144,55 „
20° „ =	39,374 „	114,48 „
25° „ =	30,766 „	112,24 „

Schwefeldioxydgas.

Erkl. 1444. Pflanzen oder einzelne Teile derselben sterben schon ab, wenn sie mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht werden, welcher auf 20000 Teile nur 1 Teil Schwefeldioxydgas beigemengt ist.

Erkl. 1445. Der Eigenschaft, bei Gegenwart von Wasser Chlor in Chlorwasserstoff überzuführen, verdankt das Schwefeldioxyd auch seine Anwendung zur Entchlorung der mit Chlor gebleichten Stoffe.

Es ist weder atembar [1]), noch vermag es die Verbrennung zu unterhalten. In demselben sterben Tiere und verlöschen brennende Körper fast augenblicklich.

Mit Wasser und Alkohol, von welchen es in grosser Menge absorbiert wird [2]), bildet es sauer reagierende Lösungen. Diese besitzen Geruch und Geschmack des Gases und lassen letzteres beim Erwärmen wieder entweichen. Auch von poröser Kohle wird das Schwefeldioxydgas in beträchtlicher Menge und zwar bis zum 65 fachen Volumen absorbiert.

Das Schwefeldioxyd wirkt auf organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser bleichend, indem es sich mit dem Sauerstoff des letzteren zu Schwefelsäure verbindet, wodurch Wasserstoff freigestellt wird:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

welcher in statu nascendi mit dem Farbstoff eine farblose Verbindung bildet.

Es besitzt in hohem Grade antiseptische und konservierende Eigenschaften, zerstört die Gerüche faulender Körper und verhindert das Auftreten bezw. die Vermehrung der die Gärung bezw. Fäulnis bewirkenden Fermente und niederen Organismen überhaupt, übt aber auch auf die Vegetation einen überaus nachteiligen Einfluss aus [3]).

Durch Chlor, Brom und Jod wird das Schwefeldioxyd, wenn gleichzeitig Feuchtigkeit anwesend ist, unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffhaloide in Schwefelsäure übergeführt [4]), entchlort daher die mit Chlor gebleichten Stoffe:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Das Schwefeldioxyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel, führt Chromsäure in Chromoxyd, übermangansaures Kalium

[1]) Siehe Erkl. 1442.
[2]) „ „ 1443.
[3]) „ „ 1444.
[4]) „ „ 1445.

in Manganoxydulsalz, Eisenoxydsalze in Oxydulsalze über, scheidet aus Goldchlorid metallisches Gold und aus Jodsäure Jod ab und verbindet sich mit Bleihyperoxyd zu schwefelsaurem Blei u. s. w. [1]).

Mit Schwefelwasserstoff zersetzt sich das Schwefeldioxyd in Wasser und Schwefel und wird von nascentem Wasserstoff in Schwefelwasserstoff und Wasser übergeführt:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{4\,H_2S} = \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{3\,S_2}$$

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3\,H_2} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$$

Das Schwefeldioxyd ist äusserst beständig und wird selbst bei Rotglut kaum zersetzt. Es dissociiert sich erst, wenn es in zugeschmolzenen Röhren auf 1200° erhitzt oder vom elektrischen Funkenstrom eines Induktionsapparats durchflossen wird, in Schwefel und Schwefeltrioxyd:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{6\,SO_2} = \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{4\,SO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2}$$

Für sich allein über glühende Kohlen, oder mit Wasserstoff vermischt durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt sich das Schwefeldioxyd unter Bildung von Schwefel und Kohlensäureanhydrid bezw. Schwefel und Wasser:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} = \underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO_2}$$

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H_2} = \underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

während es sich mit Sauerstoff beim Leiten über erhitzten Platinschwamm zu Schwefeltrioxyd vereinigt:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{2\,SO_3}$$

Erkl. 1446. Die Wirkung des Schwefeldioxyds als Reduktionsmittel wird durch folgende Umsetzungsgleichungen erläutert:

a). $$\underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{3\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4}$$

b). $$\underset{\text{Uebermangansaures Kalium}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{5\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxydul}}{2\,MnSO_4} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Kalium}}{2\,KHSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

c). $$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl}$$

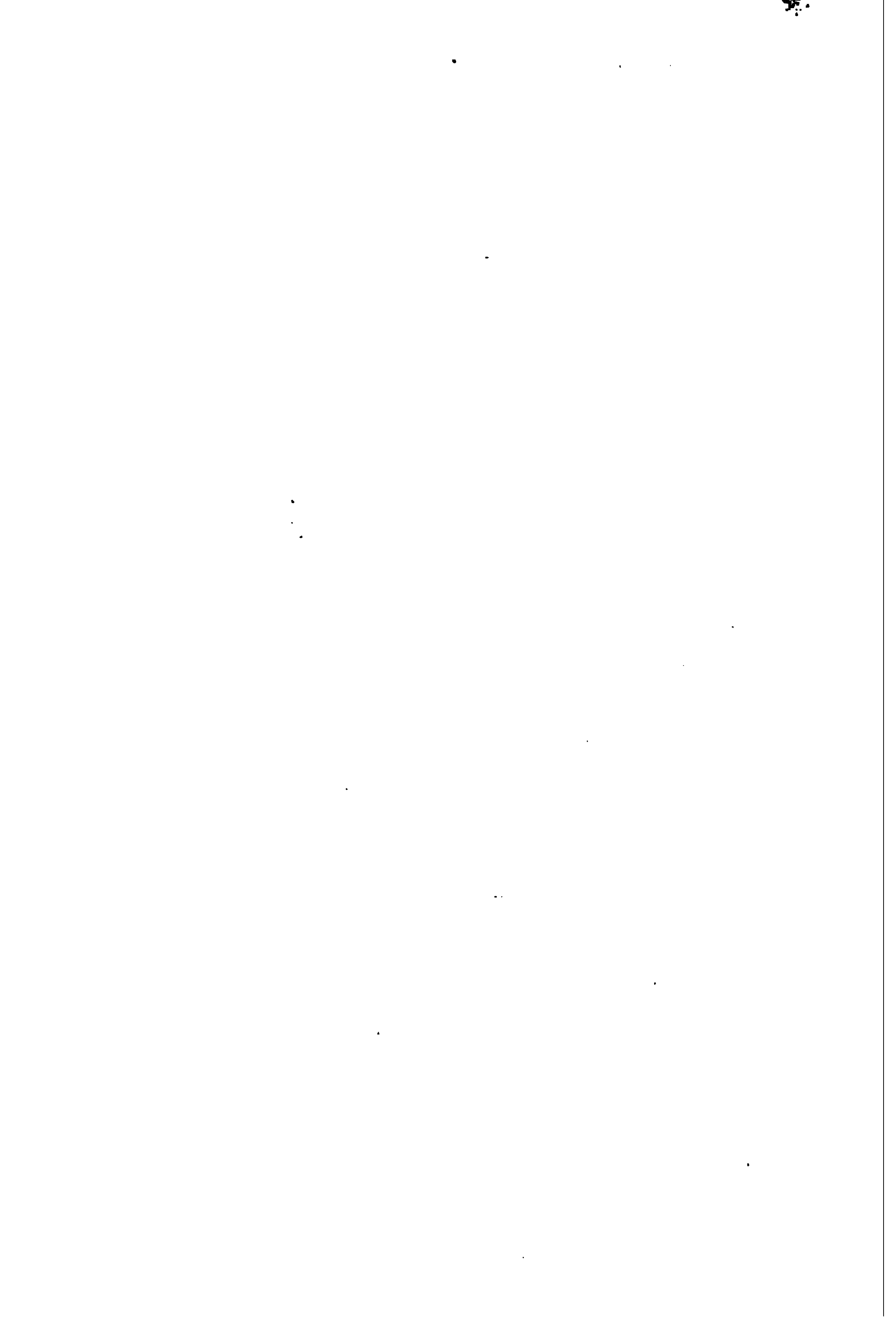
d). $$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{3\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} + \underset{\text{Gold}}{Au_2}$$

e). $$\underset{\text{Jodsäure}}{2\,HJO_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{5\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{5\,H_2SO_4} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

f). . . . . $$\underset{\text{Bleihyperoxyd}}{PbO_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} = \underset{\text{Schwefelsaures Blei}}{PbSO_4}$$

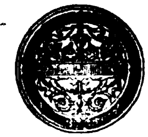
[1]) Siehe Erkl. 1446.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



482. Heft. Preis des Heftes 25 Pf. Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 449. — Seite 529—544. Mit 13 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 449. — Seite 529—544. Mit 13 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1888.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint **monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft** und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass **die** Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch** alle Teile der **reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, **welche** der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt **zunächst** den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine** Zeit erübrigt werden **kann, hiermit** aber dem Schüler bei seinen **häuslichen** Arbeiten **eine** vollständige Anleitung in die Hände gegeben **wird, entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der **Verfasser, Dr. Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und **wird** deren **Erledigung** thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Frage 541. Wie kann man experimentell zeigen, dass flüssiges Schwefeldioxyd bei seiner Verdampfung grosse Kälte erzeugt?

Erkl. 1447. Um die grosse Kälteerzeugung von verdampfendem kondensiertem Schwefeldioxyd recht effektvoll zu zeigen, kann man auch den Versuch in einer glühenden Platinschale ausführen. Dieser Versuch muss aber mit Vorsicht ausgeführt werden und gelingt nur dann, wenn der Experimentierende sich bereits eine gewisse Fertigkeit angeeignet hat:

Man giesst das flüssige Schwefeldioxyd (circa 3—5 Kubikcentimeter) in die rotglühende Platinschale. Da nun die direkte Berührung des flüssigen Schwefeldioxyds durch die sofort eintretende starke Gasentwickelung bald aufhört, indem der mächtig auftretende Schwefeldioxyddampf die Flüssigkeit schwebend erhält, so gerät letztere in eine tanzende Bewegung und rundet sich zu einem grossen Tropfen ab. Spritzt man dann aus einer Spritzflasche, dessen Blasrohr mit einem langen Gummischlauch versehen ist, sicher ein etwa gleichgrosses Volumen Wasser auf den rotierenden Schwefeldioxydtropfen, so erstarrt der Platinschaleninhalt sofort zu einer runden Eismasse, welche man, ohne dass sie vorher schmilzt, durch rasches Umkehren der heissen Platinschale mittels einer bereitgehaltenen Zange, auf den Tisch werfen kann.

Figur 314.



Antwort. Dass flüssiges Schwefeldioxyd bei seiner Verdampfung grosse Kälte erzeugt, bezw. viel Wärme bindet, kann man unter anderm in folgender Weise experimentell zeigen:

Experiment 274. Man schütte in ein kleines Becherglas circa 10 Kubikcentimeter Wasser, und giesse im Freien auf dasselbe und zwar auf einmal aus einer Kondensationsröhre ca. 5 Kubikcentimeter flüssiges Schwefeldioxyd. Es schäumt dann der Gefässinhalt plötzlich auf und erstarrt fast augenblicklich zu einer festen Eismasse [1]).

Experiment 275. Man versehe ein grösseres Reagensglas, welches, wie die Figur 314 zeigt, in einem weiten Glascylinder befestigt ist, mit einem gutschliessenden, dreifach durchbohrten Kork, durch den in der Mitte ein engeres langes und etwas Quecksilber enthaltendes Reagensrohr a, und auf beiden Seiten zwei enge Leitungsröhren geschoben sind, von welchen b bis zum Boden und c nur gerade bis ins Innere reicht. Hierauf fülle man den weiteren Reagenscylinder etwa $^1/_4$ voll mit flüssigem Schwefeldioxyd und verschliesse ihn dann wieder rasch mit dem die Röhren tragenden Kork.

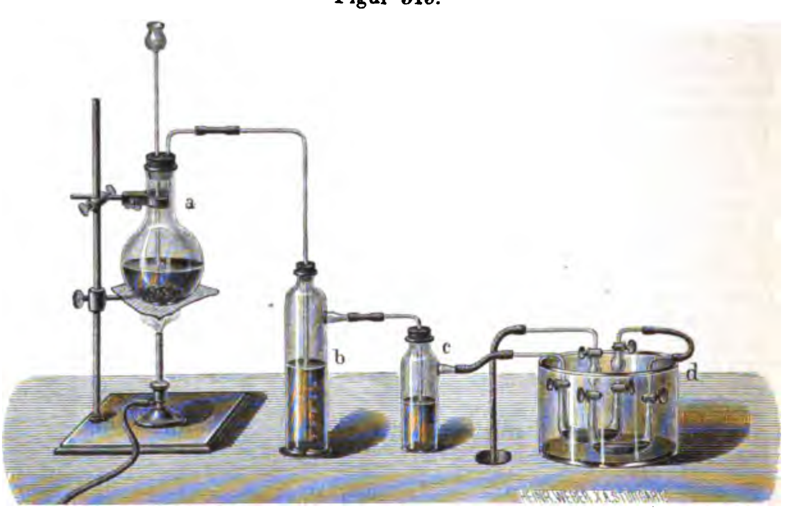
Bläst man nun, nachdem man zur Ableitung der auftretenden Dämpfe die Röhre c durch Gummischlauch mit einem Abzug verbunden hat, mittels eines Blasebalges kräftig in die Röhre b, so bewirkt der durch die Flüssigkeit gehende und bei c austretende Luftstrom eine rasche Verdampfung des Schwefeldioxyds und infolgedessen eine solche Kälteentwickelung, dass das Quecksilber in der Röhre a in kurzer Zeit zu einer festen und wie Blei hämmerbaren Masse erstarrt. Hat man in den äusseren Glascylinder auch noch etwas Wasser gegossen, so kommt auch dieses ebenfalls noch zum Gefrieren.

[1]) Siehe Erkl. 1447.

Frage 542. Wie kann man die Verflüssigung des Schwefeldioxyds experimentell demonstrieren?

Antwort. Da sich getrocknetes Schwefeldioxyd (SO_2) unter dem gewöhnlich herrschenden Atmosphärendruck schon bei einer Abkühlung auf — 8 bis — 9° verdichtet, so kann man seine Verflüssigung auf folgende Weise experimentell demonstrieren:

Figur 315.

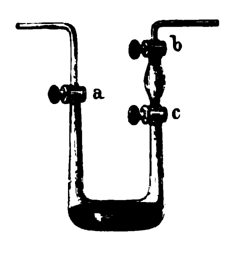


Experiment 276. Man verbinde, wie durch die Figur 315 versinnlicht ist, den Entwickeler a, nachdem man ihn mit Kupferdrehspänen gefüllt hat, mit den konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Waschflaschen b und c und letztere wiederum mit zwei in ein Kühlgefäss d gestellten, untereinander verbundenen und mit Hahnen versehenen U-förmigen Kondensationsröhren[1], welche am Ende durch einen Gummischlauch mit einem Abzug verbunden sind, damit etwa nicht kondensiertes Gas entweichen kann. Hierauf stelle man sämtliche Hahne der Kondensationsröhren offen und umgebe letztere mit einer Kältemischung aus 3 Teilen Schnee oder gestossenem Eis und 1 Teil Kochsalz. Entwickelt man jetzt, indem man durch die Trichterröhre konzentrierte Schwefelsäure zu den Kupferspänen in dem Entwickeler a giesst und dann erwärmt, einen lebhaften Strom von Schwefeldioxydgas, so gelangt letzteres, durch die konzentrierte Schwefelsäure in den Waschflaschen b und c genügend getrocknet, in die kalten Kon-

[1]) Siehe Erkl. 1448.

Erkl. 1448. Die U-förmigen Kondensationsröhren, siehe Fig. 316, sind aus starkem, gut gekühltem Glas gefertigt und mit drei dicht eingeschliffenen Hahnen a, b und c versehen, um kleine Mengen kondensierter Flüssigkeit gefahrlos und ohne Verlust ausgiessen zu können. In letzterem Falle stellt man die Röhre in Kältemischung, lässt die Hahnen a und b geschlossen, öffnet c, neigt dann die Röhre so lange seitlich, bis sich der ausgebauchte Teil zwischen b und c mit Flüssigkeit gefüllt hat und schliesst jetzt auch den Hahn c. Dreht man nun den Hahn b auf, so kann nur der unterhalb desselben befindliche abgesperrte Teil der Flüssigkeit entweichen.

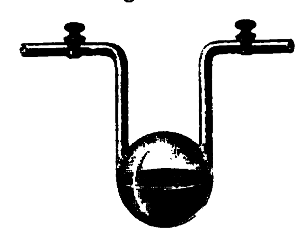
Figur 316.



Man kann aber auch zur Kondensation und Aufbewahrung verdichteten Schwefeldioxyds eine einfache U-förmig gebogene Kugelröhre, siehe Fig. 317, benützen. Will man aber aus einer solchen Flüssigkeit ausgiessen, so muss man genau darauf achten, dass sowohl beim Oeffnen als auch beim Schliessen der Hahnen die Röhre stets derartig wagerecht gehalten wird, dass in der Kugel an keinem der beiden Röhrenschenkel die Oeffnung von Flüssigkeit bedeckt bezw. abgeschlossen wird, indem sonst die letztere durch den in der Kugel vorhandenen starken Gasdruck mit grosser Gewalt herausgespritzt wird. Das Ausgiessen geht aber auch bei diesen Röhren ganz gefahrlos von statten, wenn beide Hahnen offen gestellt sind, indem dann die Gase an beiden Seiten entweichen können, so dass eine Spannung also nicht vorhanden sein kann (siehe Erkl. 670).



Figur 317.



Erkl. 1449. Das verflüssigte Schwefeldioxyd kann man auch auf die in der Erkl. 1406 angegebene Weise in starke Glasröhren einschmelzen und an einem kühlen Ort aufbewahren.

densationsröhren in d und verdichtet sich dort zu einer farblosen und beweglichen Flüssigkeit.

Hat man auf diese Weise eine ausreichende Menge von verflüssigtem Schwefeldioxydgas erhalten, so entferne man vorerst den Entwickeler a und dann, nachdem man an den Kondensationsröhren die Hahnen a und b, siehe Figur 316, zugedreht hat, auch mit dem Kühlgefäss d die U-Röhren[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1449.

Frage 543. Wie lässt sich experimentell erläutern, dass Schwefeldioxyd die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag?

Erkl. 1450. In derselben Weise, wie bei dem Experiment 278 die Kerzenflamme in der Glasröhre bezw. in dem Lampencylinder erlöscht, sobald in demselben die atmosphärische Luft durch Schwefeldioxydgas verdrängt wird, erstickt auch das Feuer in einem Kamin, wenn man in denselben Schwefel wirft.

Handelt es sich nämlich um das Auslöschen entzündeten Russes in einem Kamin durch brennenden Schwefel, so verfährt man am besten auf folgende Weise: Man schliesse sofort alle Ofenklappen und Ofenthüren fest zu, so dass alle Luftzufuhr nach dem Kamin aufhört bezw. möglichst beschränkt wird, entzünde hierauf eine gehörige Portion von auf einem eisernen Dreifuss ausgebreiteten Schwefelschnitten (Fassbrand), schiebe dann rasch den Dreifuss mit dem brennenden Schwefel durch die unterste sog. Putzthüre in das Kamin und verschliesse letzteres wieder sofort möglichst dicht.

Antwort. Dass Schwefeldioxyd die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, lässt sich unter anderm auf folgende Weise experimentell erläutern:

Experiment 277. Man fülle über Quecksilber einen geräumigen Glascylinder mit Schwefeldioxydgas und reiche dann eine an Draht befestigte brennende Kerze in das Gas.

Die Flamme verlöscht dann in dem Augenblick, wo sie in die Schwefeldioxydatmosphäre eintaucht.

Experiment 278. Man halte in den oberen Teil einer circa 4 Centimeter weiten und 25 Centimeter langen, an beiden Enden offenen Glasröhre, z. B. einem gewöhnlichen Lampencylinder, mittels eines langen, gebogenen Drahts ein angezündetes Kerzchen. Dasselbe brennt dann fort. Bringt man nun aber an die untere Oeffnung der Glasröhre bezw. des Lampencylinders mittels

In Ermangelung von Schwefelschnitten schütte man oberhalb des brennenden Russes 1 bis 1½ Kilo Schwefelblumen in das Kamin, so dass sich dieselben beim Herabfallen an dem flammenden oder glimmenden Russ entzünden.

Der Kamin füllt sich dann rasch mit einer genügenden Menge von Schwefeldioxydgas, infolgedessen das Feuer erlöscht. Das letztere wird aber besonders rasch erreicht, wenn ein oberhalb des brennenden Russes vorhandener Schieber, nachdem der Schwefel gehörig in Brand gekommen ist, geschlossen wird oder der Kamin oben mit einem Blech oder nassem Tuche zugedeckt wird. Es wirkt nämlich entzündeter Schwefel im geschlossenen Raume in zweifacher Weise feuerlöschend. Das einemal entzieht er bei seiner Verbrennung zu Schwefeldioxyd der das Feuer umgebenden atmosphärischen Luft den zum Fortbrennen unentbehrlichen Sauerstoff und das anderemal erzeugt er ein die atmosphärische Luft verdrängendes unverbrennliches Gas.

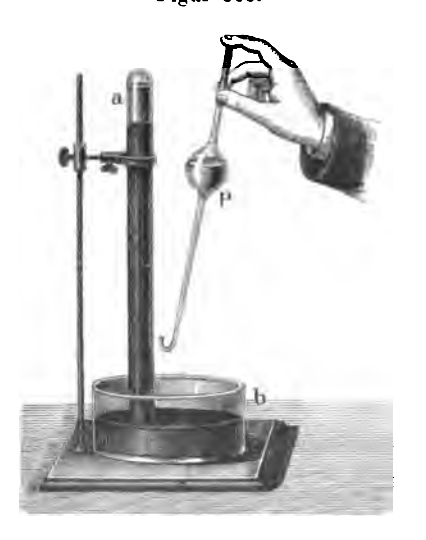
Wasserschütten in einen brennenden Kamin verursacht bei starker Glut leicht eine Dampfexplosion oder wenigstens ein Springen des erhitzten Mauerwerks.

einer Drahtzange ein brennendes Stück Schwefelspan, so erlischt die Kerzenflamme, sobald das durch die Verbrennung des Schwefels gebildete Schwefeldioxydgas den oberen Röhren- oder Cylinderteil erreicht hat [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1450.

Frage 544. Mittels welcher Versuche kann man die leichte Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser und Alkohol darthun?

Figur 318.



Erkl. 1451. Die Absorption des Schwefeldioxyds durch Wasser oder Alkohol kann man auch mittels des durch die Figur 127 dargestellten Woulfschen Flaschenapparats zeigen.

Antwort. Experiment 279. Man fülle über Quecksilber [1]) den Glascylinder a, siehe Figur 318, mit Schwefeldioxydgas und bringe dann mittels der Hakenpipette p, indem man mit dem umgebogenen Ende derselben unter die durch das Quecksilber der Wanne b abgesperrte Cylinderöffnung reicht und einen Augenblick den verschliessenden Finger lüftet, etwas Wasser oder Alkohol zu dem Schwefeldioxydgas. Letzteres wird dann allmählich absorbiert und das Quecksilber steigt infolgedessen langsam in die Höhe und füllt in kurzer Zeit den ganzen Cylinder. Hebt man jetzt den Glascylinder, nachdem man ihn vorher mit der Hand verschlossen hat, aus der pneumatischen Wanne heraus und kehrt ihn um, damit der Wassertropfen am offenen Ende an die Oberfläche des Quecksilbers tritt und befeuchtet mit dem Wasser blaues Lackmuspapier, so wird letzteres gerötet und schliesslich gebleicht.

Experiment 280. Man fülle mit Schwefeldioxyd [2]) weithalsige Stöpselgläser und halte dieselben einzeln verschlossen und mit der Oeffnung nach unten gekehrt so weit in Wasser, dass die Oeffnung etwas eintaucht. Entfernt man dann von der Flasche unter Wasser den Kork bezw. die verschliessende Hand.

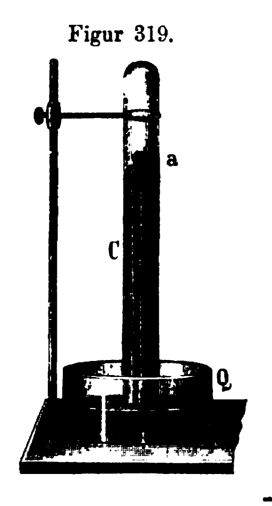
[1]) Siehe Erkl. 1440.
[2]) „ „ 1004.

so wird das Schwefeldioxyd begierig verschluckt und das Wasser stürzt mit ziemlicher Gewalt in das Gefäss [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1451.

Frage 545. Wie lässt sich die reichliche Absorption von Schwefeldioxyd durch poröse Kohle anschaulich machen?

Figur 319.

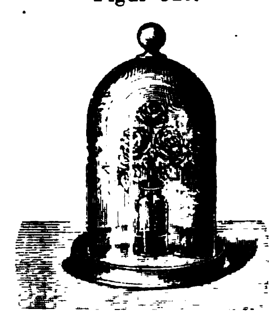


Antwort. Experiment 281. Man bringe mittels einer Drahtzange ein Stück frisch ausgeglühter und bei Luftabschluss [1]) erkalteter Holzkohle in den mit Schwefeldioxyd gefüllten und durch Quecksilber abgesperrten Glascylinder C, jedoch ohne letzteren aus der pneumatischen Wanne Q, siehe Figur 319, herauszuheben. Das Schwefeldioxyd wird dann von der Kohle allmählich absorbiert und infolgedessen auch das Quecksilber mit dem darauf schwimmenden Kohlenstück a von der äusseren Atmosphäre in die Höhe gedrückt.

[1]) Siehe Erkl. 602.

Frage 546. Durch welche Versuche kann man auch die bleichende Wirkung des Schwefeldioxyd experimentell bestätigen?

Figur 320.



Erkl. 1452. Hält man die durch Schwefeldioxyd gebleichten Rosen einen Augenblick in Chlorgas (s. Erkl. 1453 a) oder in Dämpfe roter, rauchender Salpetersäure, so erscheint die ursprüngliche rote Färbung wieder, indem hierbei das von dem Farbstoff aufgenommene Schwefeldioxyd unter Bildung von Chlorwasserstoff bezw. von Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt wird.

Antwort. Experiment 282. Man setze rote Rosen der Einwirkung von Dämpfen brennenden Schwefels aus, indem man, wie in der Figur 320 versinnlicht ist, die in einem mit Wasser gefüllten kleinen Glascylinder stehenden Rosen auf einen Teller bringt, daneben ein Schälchen mit brennendem Schwefel stellt und dann rasch über das Ganze eine Glasglocke stülpt. Die Rosen verlieren dann bald ihre intensivrote Farbe und werden schliesslich vollkommen gebleicht [1]).

Experiment 283. Man giesse in den an einem Stativ befestigten Reagenscylinder a, siehe Figur 321, etwas stark verdünnte Lackmustinktur oder frischgekochte, sehr verdünnte, durch Zusatz von einem Tropfen Natriumhydroxydlösung (Natronlauge) dunkelbraun gefärbte Blauholzabkochung und leite hierauf mittels der an einem Entwickeler befestigten, rechtwinkelig gebogenen Leitungsröhre r Schwefeldioxydgas in die Flüssigkeit. Es wird dann die Lackmustinktur zunächst

[1]) Siehe Erkl. 1452.

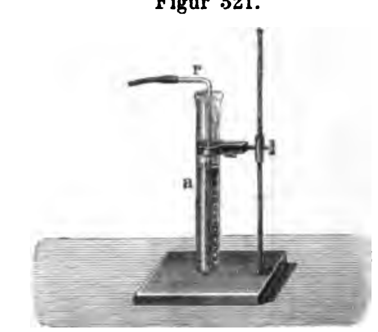
Erkl. 1453 a. Die Wiederherstellung der ursprünglichen Farbe bei einer mittels Schwefeldioxyd gebleichten Rose kann man sehr einfach in der Weise bewirken, dass man in einem Becherglas zu etwas Chorkalk einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure giesst und dann die Rose in das sich entwickelnde Chlorgas hält.

Erkl. 1453 b. Versetzt man die farblos gewordenen Flüssigkeiten mit einigen Tropfen Natriumhydroxydlösung, so tritt bei der Lackmustinktur die ursprünglich blaue und bei der Blauholzabkochung die frühere braune Färbung wieder hervor, was bei der tiefergehenden Chlorbleiche nicht der Fall ist.

gerötet und dann allmählich gebleicht, und die alkalisch gemachte braune Blauholzabkochung fast momentan entfärbt[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1453 b.

Figur 321.



Frage 547. Wie kann man die Wirkung des Schwefeldioxyds als Reduktionsmittel durch Versuche veranschaulichen?

Erkl. 1454. Leitet man in verdünnte Goldchloridlösung Schwefeldioxyd, so scheidet sich metallisches Gold aus, welches infolge seiner feinsten Zerteilung durchscheinend ist und sich in der Flüssigkeit schwebend erhält, wodurch letztere blau gefärbt erscheint (siehe Erkl. 1446 unter d).

Erkl. 1455. Lässt man Schwefeldioxyd auf Jodsäurelösung wirken, so scheidet sich aus derselben Jod ab (siehe Erkl. 1446 unter e). Letzteres verschwindet aber wieder bezw. geht in Jodwasserstoff über, wenn man das Einleiten von Schwefeldioxyd weiter fortsetzt:

$$\underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2\,HJ} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Antwort. Experiment 284. Man leite, wie bei dem Experiment 283 gezeigt ist, in eine Lösung 1) von Chromsäure oder 2) von übermangansaurem Kalium oder 3) in eine heisse Eisenchloridlösung einige Zeit Schwefeldioxydgas[1]). Es wird dann die gelbrote Lösung 1 grün, die rote Lösung 2 farblos und die braungelbe Lösung 3 hellgrün, indem das Schwefeldioxyd die Chromsäure zu Chromoxyd, das übermangansaure Kalium zu schwefelsaurem Manganoxydul und das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduziert[2]).

[1]) Siehe die Erkl. 1454 u. 1455.
[2]) „ Erkl. 1446.

Frage 548. In welcher Weise kann man die energische Reaktion des Schwefeldioxyds auf Bleihyperoxyd experimentell zeigen.

Erkl. 1456. Da Schwefeldioxyd mit grosser Begierde von Bleihyperoxyd absorbiert wird, so benutzt man auch letzteres um das Schwefeldioxyd aus Gasgemengen zu entfernen.

Erkl. 1457. Es ist ratsam, bei nebenstehendem Experiment 285 den Boden des Glasgefässes mit Sand zu bedecken oder das Flor-

Antwort. Experiment 285. Man fülle über Quecksilber einen nicht zu engen Glascylinder oder auf die in der Erklärung 1004 angegebene Weise eine weithalsige Flasche mit vollkommen getrocknetem Schwefeldioxydgas und reiche hierauf mittels eines dünnen Drahts ein aus Flor hergestelltes und einige Messerspitzen voll reines, in gelinder Wärme gut getrocknetes und feinpulveriges Bleihyperoxyd enthaltendes Säckchen in das Schwefeldioxyd im Glasgefäss. Das braune Bleihyperoxyd gerät dann so-

säckchen mit dem Bleihyperoxyd auf einem Stück engmaschigen Drahtnetzes in das Schwefeldioxydgas zu senken, da das herabfallende glühende schwefelsaure Bleioxyd leicht ein Springen des Glasgefässbodens veranlassen kann.

fort in lebhaftes Erglühen, indem es sich mit Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem Blei, einem weissen Pulver, vereinigt. Letzteres fällt, da hierbei die Florhülle verbrennt, zu Boden [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1446 unter f., 1456 u. 1457.

γ). Ueber die Verwertung des Schwefeldioxyds im allgemeinen.

Frage 549. Welche Verwertung findet das Schwefeldioxyd?

Antwort. Das Schwefeldioxyd (SO_2) findet eine vielseitige und ausgedehnte Verwertung [1]).

So benützt man es zum Bleichen von Stroh- und Korbgeflechten, der animalischen Faserstoffe, welche der Wirkung oxydierender Bleichmittel, z. B. des Chlors nicht widerstehen bezw. bei deren Anwendung an Festigkeit einbüssen, wie Wolle, Seide, Federn, Schwämme, Darmsaiten etc., und an Stelle der Knochenkohle zum Entfärben des Zuckersaftes.

Als Desinfektions- und Konservierungsmittel wendet man das Schwefeldioxyd an, indem man die von Ansteckungsstoffen infizierten Räume und Gegenstände durch Verbrennen von Schwefel ausräuchert [2]), Weinfässer, um den darin aufzubewahrenden Wein haltbarer zu machen, ausschwefelt, Hopfen, eingemachte Früchte und Gemüse, Leim- und Stärkezuckerlösungen, Därme etc. durch Schwefeldioxyd länger haltbarer macht.

Das Schwefeldioxyd findet ferner eine umfangreiche Anwendung zum Aufschliessen von Alaunschiefer, Extrahieren von Kupfer aus gewissen Kupfererzen und von phosphorsaurem Kalk aus Eisenerzen, zur Darstellung von Schwefelsäure und vieler Salze, zur Abscheidung von Selen und Tellur und zur Gewinnung von Krappfarbstoffen etc. etc.

Auch in der Heilkunde wird das Schwefeldioxyd und seine Verbindungen innerlich und äusserlich benutzt.

In neuerer Zeit erfährt das Schwefeldioxyd, infolge seiner Eigenschaft, sich

Erkl. 1458. Das Schwefeldioxydgas wird in wässeriger Lösung als schweflige Säure, in Glycerin gelöst als Askolin, in Form von saurem schwefligsaurem Natrium als Leukogen und ferner als schwefligsaures Calcium unter dem Namen „Sauerkalk" in den Handel gebracht. Das Schwefeldioxyd kann aus den Lösungen nötigenfalls durch Erwärmen und aus den Salzen durch Säuren freigemacht werden:

$$NaHSO_3 + HCl = NaCl + H_2O + SO_2$$

Saures schwefligsaures Natrium, Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium, Wasser, Schwefeldioxyd

Erkl. 1459. Die Professoren *v. Pettenkofer* und *Mehlhausen* haben experimentell nachgewiesen, dass die Desinfektion mittels Schwefeldioxyds (Ausschwefelung) in vieler Hinsicht zweckmässiger und billiger ist, als die mittels Chlor. Eine sehr bequeme und gleichzeitig billige Methode der Erzeugung von Schwefeldioxydgas zu Desinfektionszwecken ist nach *Kates* die durch Verbrennung von Schwefelkohlenstoff (CS_2): Man mischt gleiche Teile Schwefelkohlenstoff und Brennöl oder Petroleum, füllt diese Lösung in eine gewöhnliche Dochtlampe (Spirituslampe), deren Dochtröhre mindestens 15 Centimeter lang ist und stellt dann die entzündete Lampe, der grösseren Sicherheit halber und besonders wenn die Desinfektion während der Nacht stattfinden soll, in eine grössere mit Sand gefüllte Metall- oder Steinschüssel. Es entwickeln dann 10 Gramm Schwefelkohlenstoff beim Verbrennen 50 000 Kubikcentimeter Schwefeldioxydgas. Dementsprechend reichen denn auch 10 bis 12 Gramm Schwefelkohlenstoff aus, einen Raum von 100 Kubikmetern so mit Schwefeldioxydgas zu durchdringen, dass ein lebendes Wesen darin nicht eine Minute mehr existieren kann.

[1]) Siehe Erkl. 1458.
[2]) „ „ 1459.

Erkl. 1460. In der von *Raoul Pictet* in Genf erfundenen Eismaschine wird ein verflüssigtes und der Formel CSO_4 ($CO_2 + SO_2$) entsprechendes Gemisch von Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid) und Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid) mit grossem Erfolg als Kälteerzeuger angewendet.

leicht zu verflüssigen und dann bei seiner Wiederverdampfung viel Wärme zu binden, eine besonders grosse und wichtige Nutzanwendung zur künstlichen Kälteerzeugung [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1460.

δ). Ueber die Entdeckung des Schwefeldioxyds im allgemeinen.

Frage 550. Was kann man von der Entdeckung des Schwefeldioxyds hervorheben?

Antwort. Die Eigenschaften des von brennendem Schwefel verbreiteten Dunstes, d. i. Schwefeldioxyd (SO_2), sind schon so lange als der Schwefel selbst gekannt.

Die Benutzung der bei der Verbrennung von Schwefel entwickelten Dämpfe wurde bereits erwähnt von *Homer* als Räucherungsmittel, von *Plinius* als Reinigungsmittel für Zeuge und von *Paracelsius* als Bleichmittel für Pflanzenfarbstoffe.

Von den älteren Chemikern wurde das Schwefeldioxyd für gasförmige Schwefelsäure gehalten [1]), von welcher es aber *Stahl* als eine eigentümliche, phlogistonreichere Säure unterschied.

In reinem Zustand wurde das Schwefeldioxyd 1775 zuerst von *Pristley* dargestellt und über Quecksilber aufgefangen [2]), während die Natur des Schwefeldioxyds von *Lavoisier* 1777 bestimmter erkannt wurde, indem er nachwies, dass es sich insbesondere durch einen geringeren Sauerstoffgehalt von der Schwefelsäure unterscheide.

[1]) Siehe Erkl. 1461.
[2]) „ „ 1462.

Erkl. 1461. In im Jahre 1779 herausgegebenen chemischen Werken wird der von brennendem Schwefel verbreitete saure Dampf mit demjenigen Dunst verglichen, der sich in Italien an vielen Orten unter und über der Erde finde, alles Lebendige ersticke und „freigewordene Schwefelsäure (Acidum sulphuris) oder Vitriolsäure“ genannt. Selbst 1820 verwechseln einige Autoren noch das Schwefeldioxyd mit der Schwefelsäure, indem sie angeben, dass entzündeter Schwefel Sauerstoff aufnähme und zu dampfförmiger Schwefelsäure verbrenne.

Erkl. 1462. *Pristley* nannte das von ihm zuerst rein dargestellte Schwefeldioxyd englisch „Vitriolic acid air“ (Vitriolsäureluft).

3). Ueber die schweflige Säure oder das Hydrat des Schwefeldioxyds im allgemeinen.

Hypothetische Formel = H_2SO_3.

Frage 551. Was ist über die schweflige Säure oder das Hydrat des Schwefeldioxyds im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die schweflige Säure [1]), bezw. das der Formel $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ entsprechende Hydrat des Schwe-

[1]) Siehe Erkl. 1463.

feldioxyds (SO_2) konnte in reinem oder wasserfreiem Zustande bis jetzt noch nicht dargestellt werden.

Man hält es zwar für wahrscheinlich, dass die schweflige Säure ausser in Salzen auch als hydratische Säure in den wässerigen Lösungen[1]) des Schwefeldioxyds oder Schwefligsäureanhydrids enthalten sei, sich daraus aber wegen ihrer grossen Unbeständigkeit nicht abscheiden lasse, indem bei noch so vorsichtigem Verdunsten wässeriger Lösungen von Schwefeldioxyd keine konzentrierte schweflige Säure, sondern stets nur die Zersetzungsprodukte einer hypothetischen Säure von der Formel $H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$, nämlich Schwefeldioxyd und Wasser, erhalten werden.

Es scheidet zwar eine vollkommene gesättigte Schwefeldioxydlösung beim Abkühlen auf 0° wohl Kristalle aus, welche bei 4° schmelzen und der Formel $SO_2 + 15\,H_2O$ oder $H_2SO_3 + 14\,H_2O$ entsprechend zusammengesetzt sind und demgemäss gewöhnlich auch als Hydrat der schwefligen Säure bezeichnet werden. Allein unter letzterem soll jedoch kein wirkliches reines Säurehydrat, sondern nur eine Wasserverbindung eines solchen verstanden werden.

Aus den Verbindungen zu schliessen, charakterisiert sich diese hypothetische Säure als eine zweibasische, d. h. sie enthält zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Dementsprechend existieren denn auch saure und neutrale Salze der schwefligen Säure[2]), z. B. neutrales schwefligsaures Natrium (Na_2SO_3) und saures schwefligsaures Natrium ($NaHSO_3$).

[1]) Siehe Erkl. 1464.
[2]) „ „ 1465.

Erkl. 1463. Unter der Bezeichnung „schweflige Säure“ wird bald das Schwefligsäureanhydrid- oder Schwefeldioxydgas und bald dessen wässerige Lösung verstanden, indem reine schweflige Säure, auch Hydriumsulfit oder schweflige Hydrosäure genannt, noch nicht existiert. Dasselbe ist auch bei den Namen in den fremden Sprachen: lateinisch = Acidum sulfurosum, englisch = Sulfurous acid, und französisch = Acide sulfureux der Fall. Was unter der Benennung „Acidum sulfurosum“ oder „schweflige Säure“ in den Handel gebracht wird, ist stets eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung von Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid. Erst in neuerer Zeit fängt auch das verflüssigte oder kondensierte Schwefeldioxyd an, sowohl rein als auch mit komprimiertem Kohlensäureanhydrid vermischt, ebenfalls Handelsartikel zu werden, indem dasselbe zum Betriebe der Pictet'schen Eismaschinen in erheblicher Menge gebraucht wird.

Erkl. 1464. Eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd, d. i. sog. schweflige Säure des Handels enthält bei einer Temperatur von 15° Cels. und normalem Barometerdruck nach Professor *Schiff*:

Bei einem spezif. Gewicht von:		Schwefeldioxyd (SO_2):
1,0049	=	2 %
1,0102	=	4 %
1,0158	=	6 %
1,0217	=	8 %
1,0278	=	10 %
1,0343	=	12 %
1,0410	=	14 %
1,0480	=	16 %
1,0553	=	18 %
1,0629	=	20 %

Erkl. 1465. Die Salze der schwefligen Säure werden „Sulfite“ genannt.

4). Ueber das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid.

Formel = SO_3. Molekulargewicht = 80.

α). Ueber die Darstellung des Schwefeltrioxyds im allgemeinen.

Frage 552. Wie kann man das Schwefeltrioxyd darstellen?

Antwort. Das Schwefeltrioxyd kann man unter anderm auf folgende Weise darstellen:

Erkl. 1466. Bei der fabrikmässigen Darstellung des Schwefeltrioxyds oder Schwefelsäureanhydrids (SO_3) benützt man hauptsächlich folgende Verfahren:

Man zersetzt nach *Winkler* Schwefelsäure, indem man sie in rotglühende Thonröhren leitet:

$$2\,H_2SO_4 = 2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O$$

Schwefelsäure, Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Wasser

führt das entstehende Gasgemisch durch einen mit Koks, welcher durch Schwefelsäure berieselt wird, gefüllten Turm, so dass der Wasserdampf absorbiert wird und nur Schwefeldioxyd und Sauerstoff vollkommen getrocknet entweichen. Letzteres Gasgemisch wird dann durch Leiten über erhitzten, platinierten Asbest in Schwefeltrioxyd übergeführt und hierauf in abgekühlten Gefässen verdichtet.

Nach *Wolters* führt man schwefelsaures Natrium zunächst in pyroschwefelsaures Natrium über, indem man ersteres mit konzentrierter Schwefelsäure, allmählich steigend, erwärmt. Dies vollzieht sich in zwei aufeinanderfolgenden Prozessen analog folgender Gleichungen:

a). $$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4$$

Schwefelsaures Natrium, Schwefelsäure, Saures schwefelsaures Natrium

b). $$2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Saures schwefelsaures Natrium, Pyroschwefelsaures Natrium, Wasser

Das in dieser Weise gewonnene pyroschwefelsaure Natrium wird dann so stark erhitzt, dass es in schwefelsaures Natrium und Schwefeltrioxyd zerfällt, von welchen letzteres entweicht und dann in gekühlten Vorlagen aufgefangen wird:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

Pyroschwefelsaures Natrium, Schwefelsaures Natrium, Schwefeltrioxyd

Ist dann alles pyroschwefelsaure Natrium zersetzt, so wird das zurückbleibende schwefelsaure Natrium durch Zusatz von neuen Schwefelsäuremengen wieder in pyroschwefelsaures Natrium übergeführt und der ganze Prozess dann wiederholt und dieses zwar so oft, bis eine genügende Menge Schwefeltrioxyd erhalten ist.

1). Ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff leitet man entweder über erhitzten Platinschwamm, platinierten Asbest, erhitztes Chrom- oder Eisenoxyd, oder setzt dasselbe der Einwirkung des elektrischen Stroms aus:

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Schwefeltrioxyd

2). Man destilliert konzentrierte Schwefelsäure mit Phosphorpentoxyd:

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2\,HPO_3$$

Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Schwefeltrioxyd, Metaphosphorsäure

3). Man erwärmt gelind rauchende Schwefelsäure oder sog. rauchendes Vitriolöl, d. i. eine Auflösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure ($H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$) und fängt die entweichenden Dämpfe auf:

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

Rauchende oder Pyroschwefelsäure, Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd

4). Man führt zunächst schwefelsaures Eisenoxydul durch Rösten in basisches schwefelsaures Eisenoxyd über und erhitzt dann letzteres in Retorten bis zur Rotglut:

$$4\,FeSO_4 + O_2 = 2\,Fe_2O(SO_4)_2$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Sauerstoff, Basisches schwefelsaures Eisenoxyd

$$2\,Fe_2O(SO_4)_2 = 4\,SO_3 + 2\,Fe_2O_3$$

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd, Schwefeltrioxyd, Eisenoxyd

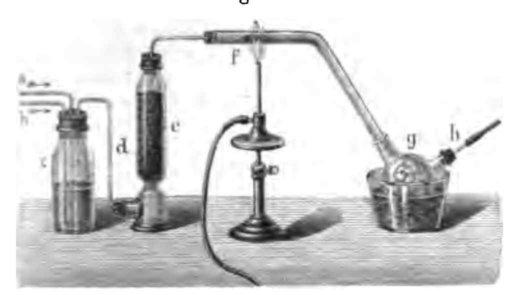
(Siehe Erkl. 1466.)

Frage 553. In welcher Weise kann man die Bildung des Schwefeltrioxyds aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff experimentell zeigen?

Antwort. Die Bildung des Schwefeltrioxyds aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff analog der Formel $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ kann man unter Benutzung des durch die Figur 322 dargestellten und folgendermassen eingerichteten Apparats experimentell zeigen:

Die Waschflasche c ist circa $^2/_3$ voll mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, dann mit einem Kork verschlossen, durch

Figur 322.



Erkl. 1467. Der Theorie entsprechend vereinigen sich 2 Molekule (2 Volumen) Schwefeldioxydgas mit 1 Molekul (1 Volumen) Sauerstoff zu 2 Molekulen (2 Volumen) Schwefeltrioxyd: $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$.

Da aber schon wegen der kurzen Dauer der Berührung des Gasgemisches mit dem die Verbindung vermittelnden platinierten Asbest eine vollständige Beendigung der Reaktion nicht eintreten kann, so würde beim Innehalten des theoretischen Verhältnisses neben unverbunden bleibendem Sauerstoff auch eine grosse Menge unveränderten Schwefeldioxyds in die Vorlage gelangen und sich darin infolge der starken Abkühlung ebenfalls kondensieren und dann das gebildete Schwefeltrioxyd stark verunreinigen. Wendet man aber einen grossen Ueberschuss von Sauerstoff an, so wird bei einigermassen umsichtiger Leitung des Experiments fast alles Schwefeldioxyd in Schwefeltrioxyd übergeführt. Ueberschüssiger Sauerstoff teilt sich aber dem gebildeten Schwefeltrioxyd nicht mit, indem er sich in der kalten Vorlage nicht zu kondensieren vermag (siehe Erkl. 1468).

Erkl. 1468. Bei dem Einlassen der Gase in den Apparat kann die Menge des Sauerstoffs im Verhältnis zum Schwefeldioxydgas durch die Anzahl der Gasblasen, welche aus den Zufuhrröhren a und b, siehe Figur 322, in der Schwefelsäure der Waschflasche c aufsteigen, leicht bemessen bezw. durch Zu- oder Aufdrehen des Sauerstoffgasometerhahns reguliert werden.

Erkl. 1469. Das Gelingen des nebenstehenden Experiments 286 hängt ausser der Anwendung eines nicht zu raschen Gasstromes und Sauerstoffüberschusses auch noch von der Erzielung einer vollkommenen Trockenheit sowohl des Gasgemisches als auch der dasselbe passierenden Röhren und Vorlage ab.

Erkl. 1470. Bei dem nebenstehenden Experim. 286 kann man auch in dem durch die Fig. 322 versinnlichten Apparate die Röhre f durch eine Kugelröhre (siehe Fig. 268) ersetzen, deren beide Kugeln mit platiniertem Asbest ausgestopft und dann erhitzt werden.

welchen die Zuleitungsröhren a und b bis auf den Boden und die Fortleitungsröhre d nur bis in das Innere der Flasche eingeschoben sind. Die Röhre d führt nach dem unteren Teile des Trockenturms e, welcher Bimssteinstückchen enthält, die mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt sind. Der Trockenturm e steht oben mit der weiten und in stumpfem Winkel gebogenen Röhre f in Verbindung, von welcher der wagerecht liegende und kürzere Schenkel mit einem ca. 5 Centimeter langen Bündel platinierten Asbests [1]) versehen ist. Die Röhre f mündet in den einen Tubulus der in Eis liegenden Vorlage g, während von letzterer der andere Tubulus durch Gummischlauch, welcher an der Röhre h befestigt ist, mit einem Abzug verbunden wird.

Experiment 286. Man verbinde durch Gummischlauch die Röhre a, siehe Fig. 322 mit einem Sauerstoffgasometer und die Röhre b mit einem Schwefeldioxydentwickeler, der Kupferspäne und konzentrierte Schwefelsäure enthält, und reguliere dann die Gaszufuhr so, dass etwas mehr Sauerstoff [2]) als Schwefeldioxydgas und zwar in mässigem Strom durch den Apparat geht. Nachdem dann das bei dem Passieren der Schwefelsäure in c und des Trockenturmes e vollkommen entwässerte [3]) Gasgemisch den Apparat einige Zeit durchstrichen und dabei auch alle Feuchtigkeit aus der Röhre f und der Vorlage g fortgeführt hat, erhitze man mittels einer Gasflamme den platinierten Asbest in f mässig und nicht zum Glühen.

Es vereinigen sich dann Schwefeldioxyd (SO_2) und Sauerstoff (O) zu Schwefeltrioxyd (SO_3), welches sich in Form von farblosen, durchsichtigen Prismen oder untereinander verfilzten, seidenglänzenden Nadeln in der Vorlage g verdichtet, während die nicht kondensierten Gase bei h entweichen [4]).

---

[1]) Siehe die Erkl. 597 u. 598.
[2]) „ „ 1467.
[3]) „ „ 1469.
[4]) „ „ 1470.

Frage 554. Wie kann man die Darstellung von Schwefeltrioxyd aus konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd durch einen Versuch erläutern?

Figur 323.

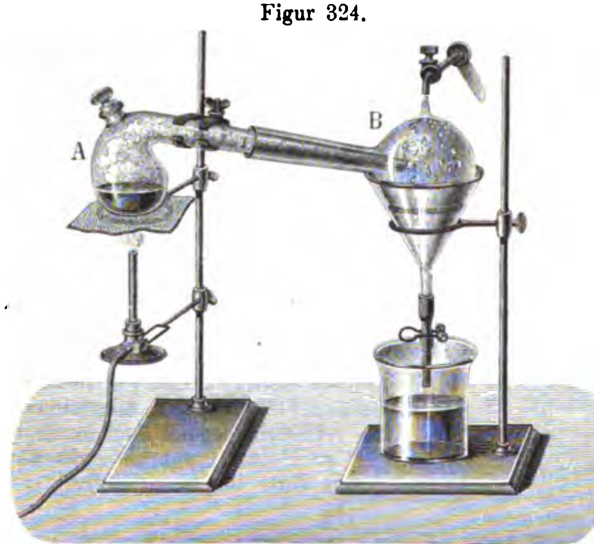


Antwort. Experiment 287. Man schütte durch den Tubulus t der auf dem Wasserbad W liegenden Retorte A, siehe Fig. 323, deren Hals in die vollkommen ausgetrocknete Vorlage B geschoben ist, 2 Teile Phosphorpentoxyd (P_2O_5) und 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) und verschliesse dann wieder sofort den Tubulus t. Hierauf erwärme man mittels einer Gasflamme das Wasserbad W ganz allmählich und kühle gleichzeitig die Vorlage B durch Auflegen von Eis.

Es entwickeln sich dann nach kurzer Zeit reichliche Mengen von Schwefeltrioxyddämpfen (SO_3) welche sich in der gekühlten Vorlage kondensieren.

Frage 555. Wie kann man die Gewinnung von Schwefeltrioxyd aus sog. rauchender Schwefelsäure durch einen Versuch demonstrieren?

Figur 324.



Erkl. 1471. Gefahrlos und bequem lässt sich das Schwefeltrioxyd jahrelang aufbewahren, indem man dasselbe durch Hinzugiessen einer kleinen Menge konzentrierter Schwefelsäure in Lösung bringt und dann letztere in Flaschen mit eingeschliffenen und durch Vaselin eingefetteten Glasstopfen füllt und nach dem Verschluss die Fugen mit Wachs bestreicht. Man hat dann nur nötig, im Bedarfsfalle die erforderliche Menge von Schwefeltrioxyd von der Lösung abzudestillieren.

Antwort. Experiment 288. Man befestige über einem Drahtnetz, wie durch die Figur 324 versinnlicht ist, die mit verschliessbarem Tubulus versehene Retorte A und schiebe dann über den Hals der letzteren die Vorlage B, welche auf einem etwas Eis enthaltenden und in einem Stativring sitzenden Trichter ruht. Hierauf fülle man durch den Tubulus mittels eines langen Trichters circa $^1/_2$ Kilo stark rauchende Schwefelsäure in die Retorte. Erhitzt man nun die letztere allmählich unter gleichzeitiger Abkühlung der Vorlage durch Auflegen von Eisstücken und Darüberleiten eines schwachen Wasserstrahls, so erhält man schon nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Schwefeltrioxyd.

Verschliesst man dann die mit geschliffenem Hals versehene Vorlage B durch festes Einsetzen des mit etwas Vaselin eingefetteten Glasstopfens, und verstreicht noch die Fugen ganz dicht mit Wachs, so kann man das darin befindliche Schwefeltrioxyd kurze Zeit unzersetzt aufbewahren (siehe Erkl. 1471).

β). Ueber die Eigenschaften des Schwefeltrioxyds oder Schwefelsäureanhydrids im allgemeinen.

Frage 556. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich hauptsächlich das Schwefeltrioxyd?

Antwort. Das Schwefeltrioxyd[1]) hat im dampfförmigen Zustand ein Volumengewicht von 2,7661 auf Luft = 1 und von 39,39 auf Wasserstoff = 1 bezogen. Bei 0° und 766 Millimeter Barometerdruck wiegt 1 Liter Schwefeltrioxyddampf = 3,573 Gramm.

Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 16°) eine farblose, bei 46,2° siedende Flüssigkeit von 1,940 spezif. Gewicht, welche bei allmählichem Abkühlen zu durchsichtigen und bei 14,8° schmelzenden Kristallen erstarrt[2]).

In völlig trockenem Zustand rötet das Schwefeltrioxyd blaues Lackmuspapier nicht, lässt sich, ohne ätzend zu wirken, zwischen den Fingern kneten, wirkt aber äusserlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit stark ätzend und innerlich äusserst giftig.

Das Schwefeltrioxyd verbindet sich sehr leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung[3]) mit Wasser zu Schwefeltrioxydhydrat oder Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Es nimmt begierig Feuchtigkeit auf, raucht und zerfliesst an der Luft und ist daher sehr hygroskopisch.

Auf organische Stoffe wirkt das Schwefeltrioxyd energisch zersetzend, indem es ihnen die wasserbildenden Elemente entzieht. So verkohlt es Holz, Papier etc. mit grosser Heftigkeit und zwar oft unter einer sich bis zur Entzündung steigernden Wärmeentwickelung.

Mit Calcium- und Baryumoxyd, Schwefel[4]) etc. vereinigt sich das Schwefeltrioxyd direkt und zwar unter Freiwerden grosser Wärmemengen.

Das Schwefeltrioxyd zeigt eine besonders grosse Neigung, ein Atom Sauerstoff abzugeben und in Schwefeldioxyd

Erkl. 1472. Das Schwefeltrioxyd (SO_3) oder Schwefelsäureanhydrid führt unter andern noch die Bezeichnung „wasserfreie Schwefelsäure". Von *Wislicenus* ist vorgeschlagen, den Namen Schwefeltrioxyd mit „Schwefelhexaoxyd" zu vertauschen, da in der Verbindung SO_3 das Schwefelatom ohne Zweifel mit 6 Sauerstoffvalenzen (3 zweiwertigen Sauerstoffatomen) verbunden sei.

In fremden Sprachen wird das Schwefeltrioxyd lateinisch = Acidum sulfuricum anhydricum; englisch = Trioxyd of sulphur; französisch = Acide sulfurique anhydre, Trioxyde de soufre etc. genannt.

Erkl. 1473. Bei dem Schwefeltrioxyd unterscheiden viele Autoren zwei verschiedene aber leicht ineinander überführbare Modifikationen, nämlich flüssiges, unterhalb 16° erstarrendes und dann bei 16° wieder schmelzendes Schwefeltrioxyd und festes erst oberhalb 50° schmelzendes Schwefeltrioxyd. Nach *R. Webers* neueren Untersuchungen soll aber der weisse, schwerschmelzbare, asbestartige Körper nur ein durch geringe Wasseraufnahme entstandenes Hydrat bezw. ein nicht völlig entwässertes Hydrat des Schwefeltrioxyds sein.

Erkl. 1474. Da sich die Verbindung von Wasser mit Schwefeltrioxyd mit grosser Energie vollzieht, so hüte man sich, in ein mit Schwefeltrioxyd gefülltes Gefäss Wasser gelangen zu lassen, indem sonst eine äusserst heftige Explosion stattfindet.

Erkl. 1475. Auch mit Jod bildet das Schwefeltrioxyd charakteristische Verbindungen. Es sind die mit wenig Schwefeltrioxyd braun, mit mehr blau und mit noch mehr grün. Letztere grüne Verbindung, welche auf 1 Teil Jod 10 Teile Schwefeltrioxyd enthält, schmilzt bei 37°, zu einer ölähnlichen Flüssigkeit, welche bei 12,7° erstarrt und bei 107,5° unter Zersetzung siedet. Auch eine blätterig kristallisierende Jodverbindung des Schwefeltrioxyds von der Formel J_2SO_3 ist bekannt. Alle diese Jodverbindungen sind aber noch wenig studiert.

Ueber die Chlor- bezw. Clorwasserstoffverbindungen des Schwefeltrioxyds wird in einem späteren Kapitel ausführliches gebracht.

[1]) Siehe Erkl. 1472.
[2]) „ „ 1473.
[3]) „ „ 1474.
[4]) „ die Erkl. 1434 und 1475.

Erkl. 1476. Bringt man Schwefeltrioxyd mit trockenem Schwefelwasserstoff in Berührung, so färbt es sich blau. Es entstehen nämlich hierbei Schwefelsäure und freier Schwefel, von welchen sich letzterer in unzersetzt bleibendem Schwefeltrioxyd mit blauer Farbe löst.

Erkl. 1477. Da das Schwefeltrioxyd die Elektricität nicht leitet, so lässt es sich auf elektrolytischem Wege auch nicht zerlegen. Letzteres ist aber der Fall, wenn es in Schwefelsäure gelöst der Wirkung des elektrischen Stroms ausgesetzt wird.

überzugehen. Es zersetzt sich daher in der Glühhitze, vermag die Verbrennung von Phosphor zu unterhalten, setzt sich unter heftiger Reaktion mit Phosphortrichlorid in Phosphoroxychlorid und Schwefeldioxyd um:

$$SO_3 + PCl_3 = PCl_3O + SO_2$$

Schwefeltrioxyd, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Schwefeldioxyd

und bildet mit Schwefelwasserstoff [1]) unter Abscheidung von Schwefel Schwefelsäure:

$$4\,SO_3 + 3\,H_2S = 2\,S_2 + 3\,H_2SO_4$$

Schwefeltrioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Schwefelsäure

(Siehe Erkl. 1477.)

[1]) Siehe Erkl. 1476.

Frage 557. Mittels welcher Versuche kann man die wesentlichsten Eigenschaften des Schwefeltrioxyds demonstrieren?

Erkl. 1478. Da sich das Schwefeltrioxyd in erstarrtem Zustand stets etwas zusammenballt, so muss man es mit einem Glasstab oder Porzellanlöffel aus dem Gefäss nehmen (siehe Erkl. 1474).

Figur 325.



Erkl. 1479. Wird Schwefeltrioxyd auf Wasser geworfen, so vollzieht sich seine Lösung zu Schwefelsäure unter starkem und oft von Lichterscheinung begleitetem Zischen.

Erkl. 1480. Die sich unter starker Wärmeentwickelung vollziehende Verbindung von Schwefeltrioxyd mit Calcium- oder Baryumoxyd kann man auch in der Weise experimentell zeigen, dass man, wie in der Fig. 326 angedeutet ist, Baryumoxyd oder kleine Stückchen von gebranntem Kalk in die Kugel c bringt, und unter gleichzeitigem Darüberleiten von Schwefeltrioxyddampf schwach erwärmt. Das Baryumoxyd bezw. der gebrannte Kalk kommt

Antwort. Die wesentlichsten Eigenschaften des Schwefeltrioxyds (SO_3) kann man unter anderem durch folgende Versuche demonstrieren:

Experiment 289. Man bringe etwa 2 Gramm Schwefeltrioxyd in ein kleines Schälchen [1]) und stelle dasselbe in ein geräumiges Becherglas. Hierauf giesse man, wie in der Fig. 325 gezeigt ist, aus einem Löffel auf einmal 7 bis 8 Tropfen Wasser zu dem Schwefeltrioxyd. Es vereinigen sich dann Wasser und Schwefeltrioxyd mit solcher Energie miteinander, dass sich die entstehende Verbindung unter Lichtentwickelung und Explosion in Dampf verwandelt [2]).

Experiment 290. Man schütte in ein trockenes Reagensglas zuerst ein wenig Schwefeltrioxyd und hierauf zu letzterem eine Messerspitze voll gehörig entwässertes Baryumoxyd [3]). Es tritt dann nach kurzer Zeit heftiges Erglühen ein, indem sich die beiden Verbindungen miteinander zu schwefelsaurem Baryum vereinigen:

$$SO_3 + BaO = BaSO_4$$

Schwefeltrioxyd, Baryumoxyd, Schwefelsaures Baryum

Experiment 291. Man gebe in ein vollkommen trockenes Reagensglas oder Glaskölbchen etwas Schwefeltrioxyd und füge dann zu letzterem ein linsengrosses Stückchen wohlabgetrockneten Phosphors [4]).

[1]) Siehe Erkl. 1478.
[2]) „ „ 1479.
[3]) „ „ 1480.
[4]) „ „ 1481.

dann in dem bei a ein- und bei b abgeleiteten Schwefeltrioxyddampf in lebhaftes Erglühen:

$$CaO + SO_3 = CaSO_4$$

Calciumoxyd (gebrannter Kalk) — Schwefeltrioxyd — Schwefelsaurer Kalk

Figur 326.

Erkl. 1481. Bringt man statt Phosphor etwas Phosphortrichlorid mit wenig Schwefeltrioxyd zusammen, so tritt selbst bei starker Abkühlung unter Zischen eine heftige Reaktion ein.

Letzterer entzündet sich dann nach einiger Zeit von selbst, rascher jedoch bei gelindem Erwärmen, und verbrennt auf Kosten des im Schwefeltrioxyd enthaltenen Sauerstoffs unter Ausscheidung von Schwefel zu Phosphorpentoxyd (Phosphorsäureanhydrid) mit grünlicher Flamme und in dem Glasgefäss bildet sich ein weissgelber Beschlag.

$$10\,SO_3 + 4\,P_3 = 6\,P_2O_5 + 5\,S_2$$

Schwefeltrioxyd — Phosphor — Phosphorpentoxyd — Schwefel

Taucht man hierauf mittels einer Zange das Glasgefäss bezw. Glaskölbchen vorsichtig in einem mit kaltem Wasser gefüllten Becherglas unter, so lösen sich das gebildete Phosphorpentoxyd und das noch überschüssige Schwefeltrioxyd auf, während der ausgeschiedene Schwefel als gelbliches Pulver zurückbleibt:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$

Phosphorpentoxyd — Wasser — Metaphosphorsäure

γ). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Schwefeltrioxyds im allgemeinen.

Frage 558. Was ist über die Verwertung und Entdeckung des Schwefeltrioxyds im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid findet in neuerer Zeit dieselbe Verwertung wie die sog. rauchende Schwefelsäure [1]). So benützt man es in grösseren Mengen in der Teerfabrikation und zum Auflösen des Indigos etc.

Zuerst dargestellt wurde das Schwefeltrioxyd, und zwar schon von *Basilius Valentinus*, durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3$$

Schwefelsaures Eisenoxyd — Eisenoxyd — Schwefeltrioxyd

während die Gewinnung des Schwefeltrioxyds aus sog. rauchendem Vitriolöl zuerst von *Bernhardt* 1755 in seinen „Chymischen Versuchen und Erfahrungen" angegeben worden ist [2]).

Erkl. 1482. Die Versendung des Schwefeltrioxyds erfolgt in verlöteten Weissblechbüchsen, welche wiederum in Sägmehl oder besser Infusorienerde verpackt sind.

Erkl. 1483. Das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid wurde von *Basilius Valentinus* „philosophisches Salz" und von *Bernhardt* „Sal volatile olei vitioli" (flüchtiges Salz des Vitriolöls) genannt.

[1]) Siehe Erkl. 1481.
[2]) „ „ 1482.

5). Ueber die Schwefelsäure oder das Hydrat des Schwefeltrioxyds

Formel = H_2SO_4 oder $SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ Molekulargewicht = 98.

α). Ueber das Vorkommen der Schwefelsäure im allgemeinen.

Frage 559. Was ist von dem Vorkommen der Schwefelsäure zu erwähnen?

Antwort. In freiem Zustand kommt die Schwefelsäure [1]) in der Natur weniger häufig und nur in starker Verdünnung vor. So findet sie sich in einigen, vulkanischen Gebieten entspringenden Flüssen Südamerikas, wie dem Rio Vinagre [2]), in mehreren Gewässern Tennesees, Javas, Louisianas und in heissen Quellen Neu-Granadas [3]) etc.

Auch im Tierreich bildet die freie Schwefelsäure einen Bestandteil von Ausscheidungsprodukten gewisser Mollusken, namentlich der Dolium galea, einer am mittelländischen Meere und besonders auf Sicilien vorkommenden Schneckenart. deren Speichel 2,47 % freie Schwefelsäure enthält.

In gebundenem Zustand und zwar hauptsächlich an Basen gebunden in Form schwefelsaurer Salze ist die Schwefelsäure in ungeheuren Mengen in allen drei Naturreichen allgemein verbreitet. Als schwefelsaures Salz bezw. als Sulfat des Calciums (Gips), des Baryums (Schwerspat), des Strontiums (Coelestin), des Magnesiums (Bittersalz), des Eisens (Eisenvitriol), des Kupfers (Kupfervitriol) und als Alaunstein (schwefelsaures Thonerde-Kalium) etc. etc., wovon ersteres an vielen Orten oft mächtige Gebirgsstöcke bildet, findet sich die Schwefelsäure fast überall. Sie fehlt daher auch fast nie im Quell- und Flusswasser und in allen Pflanzen- und Tierkörpern.

[1]) Siehe Erkl. 1484.
[2]) „ „ 1485.
[3]) „ „ 1486.

Erkl. 1484. Die Schwefelsäure oder das Schwefelsäuremonohydrat hat unter andern noch die Namen: Dihydriumsulfat, Dihydrosulfat, Dihydroxylschwefelsäure, englische Schwefelsäure, Hydriumsulfat, Schwefelhydrosäure, Vitriolöl (Oleum vitrioli, Oleum sulfuris) etc. In fremden Sprachen führt die Schwefelsäure hauptsächlich folgende Bezeichnungen: lateinisch = Acidum sulfuricum, Oleum vitrioli anglicum; englisch = Sulfuric acid, Vitriolic acid; französ. = Acide sulfurique, Huile de vitriole etc.; arabisch = Ruhazim, Maulkibrit, Hame kabrit; dänisch = Svolvsyre; holländisch = Swavelzuur; italienisch = Acido sulfurico, Olio di Vitriolo; persisch = Arek gowgird; polnisch = Oley koperwasowy; portugiesisch = Oleo de vitriolo; russisch = Sernaia kilosta; schwedisch = Swefwalsyra; türkisch = Zatsch jaghi; u. s. w.

Erkl. 1485. Nach *Boussingault* enthält der in Südamerika an den Anden entspringende Fluss Rio Vinagre, welcher seinen Namen dem sauren Geschmack des Wassers verdankt, neben etwas Chlorwasserstoff ca. 0,1 % freie Schwefelsäure.

Erkl. 1486. In Neu-Granada entspringt an dem 3800 Meter hoch gelegenen Vulkan Paramo de Ruiz ein 69,4° Cels. warmer Quell, welcher nach *Lewy* neben freier Chlorwasserstoffsäure 0,255 % Schwefelsäure enthält.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

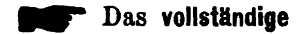
4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entegen.



Das vollständige

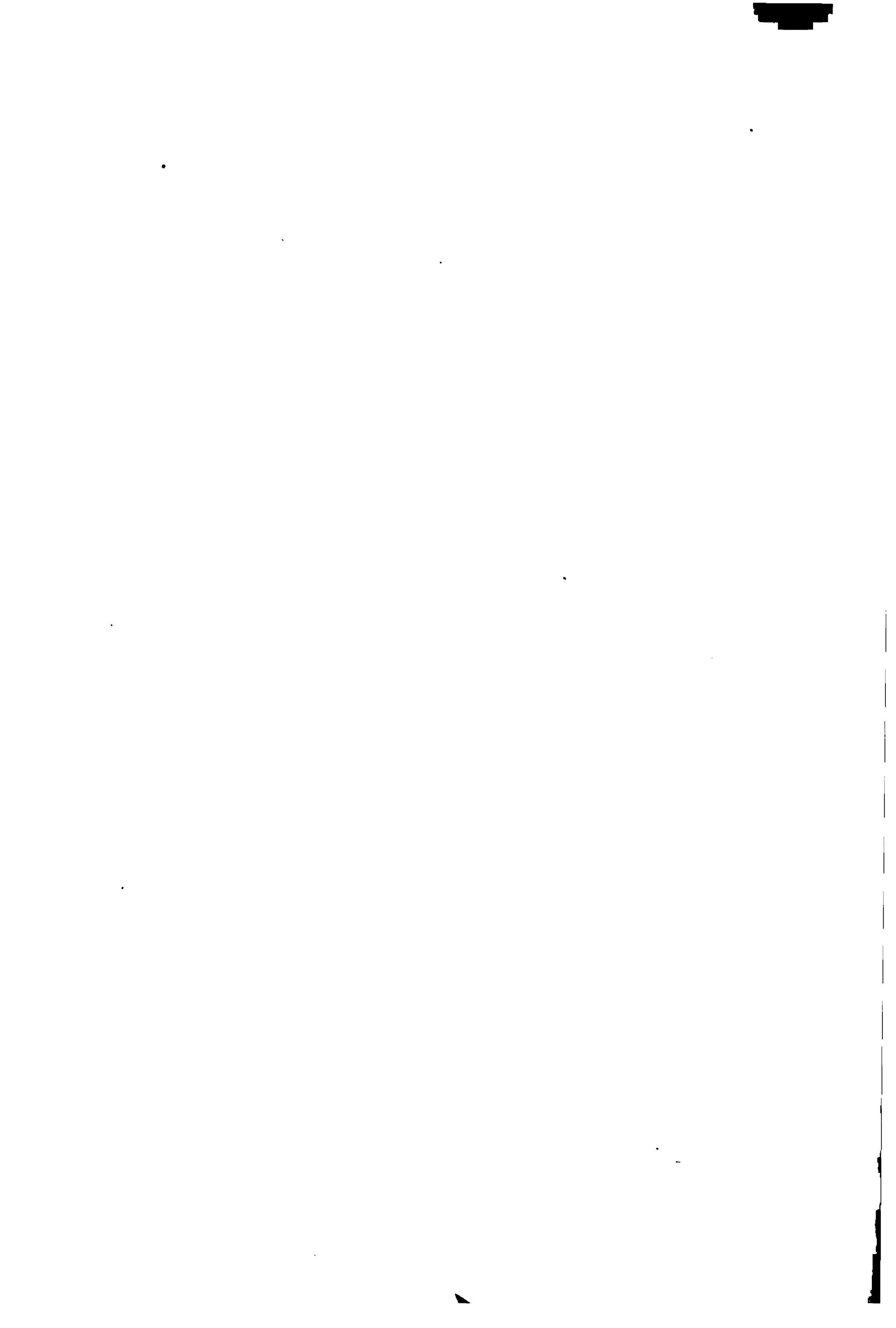
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

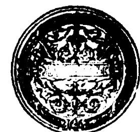
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



483. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 482. — Seite 545—560. Mit 5 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 482. — Seite 545—560. Mit 5 Figuren.

Inhalt:

Ueber die Bildung und Darstellung, die Eigenschaften, die Verwertung und die Entdeckung der Schwefelsäure im allgemeinen.

Stuttgart 1888.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst Angabe und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten Aufgaben beigegeben,** welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen **gelösten Aufgaben**) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden** der **Lösungen** derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und **praktische** Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der **Verfasser,** Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und **wird** deren **Erledigung** thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

β). Ueber die Bildung und Darstellung der Schwefelsäure im allgemeinen.

Frage 560. Was ist über die Bildung der Schwefelsäure zu bemerken?

Antwort. Wirkt starke Salpetersäure (HNO_3) auf Schwefel oder Schwefelmetall, so wird Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert [1]):

a). $$\underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO_3} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4\,NO} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4}$$

b). $$\underset{\text{Schwefelkupfer}}{6\,CuS} + \underset{\text{Salpetersäure}}{16\,HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Kupfer}}{6\,Cu(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4\,NO} + \underset{\text{Schwefel}}{3\,S_2}$$

$$\underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO_3} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4\,NO} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4}$$

Kommt Schwefel mit einem schmelzenden bezw. erhitzten salpetersauren Salze in Berührung, so bildet sich schwefelsaures Salz:

$$\underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium}}{4\,KNO_3} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4\,NO} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{2\,K_2SO_4}$$

Wird Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung atmosphärischer Luft ausgesetzt, so nimmt dasselbe aus letzterer Sauerstoff auf und oxydiert sich zu Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4}$$

Diese direkte Oxydation von feuchtem Schwefeldioxyd vollzieht sich aber nur langsam, schneller dagegen bei Anwendung eines energischen Oxydationsmittels [2]), als welches ausschliesslich Salpetersäure benützt wird:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2}$$

Erkl. 1487. Lässt man Königswasser auf Schwefel oder Schwefelmetalle einwirken, so entsteht infolge eintretender Oxydation direkt Schwefelsäure bezw. zunächst Chlormetall und freier Schwefel und dann aus letzterem ebenfalls Schwefelsäure.

Erkl. 1488. Zur Ueberführung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure können, ausser rauchender Salpetersäure, als Oxydationsmittel noch dienen: Wasserstoffsuperoxyd, und unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure: übermangansaures und doppeltchromsaures Kalium, ferner Chlor- und Bromwasser, etc. etc.

Will man die Wirkung dieser Körper auf Schwefeldioxyd experimentell zeigen, so muss man sich zuerst eine vollkommen schwefelsäurefreie Schwefeldioxydlösung darstellen, indem man in einer gut verschliessbaren und ganz gefüllten Flasche wässerige schweflige Säure mit etwas Chlorbaryumlösung versetzt und dann dicht verkorkt absetzen lässt. Fügt man zu solcher klar abgegossenen und etwas überschüssiges Chlorbaryum enthaltenden Lösung von Schwefeldioxyd auch nur eine geringe Menge der vorerwähnten Oxydationsmittel, so zeigt das Entstehen eines weissen Niederschlags von schwefelsaurem Baryum an, dass sich Schwefelsäure gebildet hat:

$$\underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Baryum}}{BaSO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl}$$

---

[1]) Siehe Erkl. 1487.
[2]) „ „ 1488.

Frage 561. Wie wird die Schwefelsäure dargestellt?

Erkl. 1489. Die früher allgemein gebräuchliche Methode, die erforderliche Salpetersäure im Betriebe selbst zu erzeugen, wird in England auch noch jetzt angewendet. Man beschickt nämlich Gefässe, welche von dem aus den Brennern kommenden heissen Schwefeldioxydgas umstrichen werden (siehe Fig. 327 B), mit Chilisalpeter und Schwefelsäure (siehe Antwort der Frage 219) und leitet dann die sich entwickelnden Salpetersäuredämpfe direkt oder mit dem erzeugten Schwefeldioxyd gemischt in die Bleikammer. In neuerer Zeit führt man die Salpetersäure auch in feinem Strahl von aussen in die Kammer und lässt sie darin über aufgebautes Steinzeug herabfliessen, wodurch sie dann möglichst viel Oberfläche bietet.

Erkl. 1490. Blei wird von Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Die Bleiplatten, mit denen die Kammern der Schwefelsäurefabriken ausgeschlagen und welche mittels eines sog. Wasserstofflötkolbens untereinander verlötet sind (siehe Erkl. 410), zeigen daher auch eine grosse Haltbarkeit.

Erkl. 1491. Die Bildung der Schwefelsäure bei ihrer fabrikmässigen Darstellung wird in der verschiedensten Weise erklärt. Jedoch noch keine der bis in die neueste Zeit aufgestellten sog. Theorien des Bleikammerprozesses hat eine allgemeine Anerkennung erzielt, so dass diese Frage zum Teil auch heute noch als eine offene betrachtet werden muss. So hat man für die Schwefelsäurebildung aus Salpetersäure und Schwefeldioxyd den Verlauf der Reaktionen in der Bleikammer unter anderem noch wie folgt erklärt:

1 a). $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$
Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Schwefelsäure, Stickstofftetroxyd

b). $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$
Stickstofftetroxyd, Wasser, Salpetersäure, Stickstoffdioxyd

c). $2NO + O_2 = 2NO_2$
Stickstoffdioxyd, Sauerstoff (atmosph. Luft), Stickstofftetroxyd

2 a). $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$
Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Schwefelsäure, Stickstofftetroxyd

b). $4NO_2 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3$
Stickstofftetroxyd, Wasser, Stickstofftrioxyd, Salpetersäure

c). $N_2O_3 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$
Stickstofftrioxyd, Schwefeldioxyd, Wasser, Schwefelsäure, Stickstoffdioxyd

d). . . $4NO + O_2 = 2N_2O_3$
Stickstoffdioxyd, Sauerstoff (atm. Luft), Stickstofftrioxyd

Antwort. Man erzeugt durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelmetallen, z. B. Schwefelkies etc., Schwefeldioxyd, siehe Fig. 327 A, und leitet dasselbe gleichzeitig mit Salpetersäuredampf [1]), Wasserdampf und atmosphärischer Luft in geräumige Kammern C C ..., welche mit Bleiplatten [2]) ausgelegt sind.

Es oxydiert sich dann Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd, welch letzteres sich aber mit vorhandenem Wasser stets sofort wieder zu Schwefelsäure verbindet.

a). auf Kosten von Sauerstoff der Salpetersäure und zwar unter Ueberführung der letzteren in salpetrige Säure, und hierauf

b). auf Kosten von Sauerstoff der entstandenen salpetrigen Säure und unter Reduktion dieser zu Stickstoffdioxyd [3]):

a). $SO_2 + HNO_3 = SO_3 + HNO_2$
Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Schwefeltrioxyd, Salpetrige Säure

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$
Schwefeltrioxyd, Wasser, Schwefelsäure

b). $SO_2 + 2HNO_2 = SO_3 + H_2O + 2NO$
Schwefeldioxyd, Salpetrige Säure, Schwefeltrioxyd, Wasser, Stickstoffdioxyd

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$
Schwefeltrioxyd, Wasser, Schwefelsäure

Da sich aber Stickstoffdioxyd mit Wasser und Sauerstoff wieder zu salpetriger Säure vereinigt:

$4NO + 2H_2O + O_2 = 4HNO_2$
Stickstoffdioxyd, Wasser, Sauerstoff, Salpetrige Säure

und letztere dann wiederum neue Mengen von Schwefeldioxyd oxydiert, so bildet schliesslich das Stickstoffdioxyd den Träger bezw. Uebermittler des zur Schwefelsäurebildung erforderlichen und ununterbrochen gleichzeitig mit Wasserdampf der Bleikammer als atmosphärische Luft zugeführten Sauerstoffs.

---

[1]) Siehe Erkl. 1489.
[2]) „ „ 1490.
[3]) „ „ 1491.

3a). $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$
Schwefeldioxyd — Salpetersäure — Wasser — Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd

b). . . . $2NO + O_2 = 2NO_2$
Stickstoffdioxyd — Sauerstoff (atm. Luft) — Stickstofftetroxyd

c). $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$
Stickstofftetroxyd — Wasser — Salpetersäure — Stickstoffdioxyd

4a). $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$
Schwefeldioxyd — Salpetersäure — Wasser — Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd

b¹). . . . $4NO + O_2 = 2N_2O_3$
Stickstoffdioxyd — Sauerstoff (atm. Luft) — Stickstofftrioxyd

b²). . . . $2NO + O_2 = 2NO_2$
Stickstoffdioxyd — Sauerstoff (atm. Luft) — Stickstofftetroxyd

c¹). $N_2O_3 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$
Stickstofftrioxyd — Schwefeldioxyd — Wasser — Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd

c²). $NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$
Stickstofftetroxyd — Schwefeldioxyd — Wasser — Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd

5a). $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$
Schwefeldioxyd. — Salpetersäure — Wasser — Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd

b). $2NO + O_3 + H_2O = 2HNO_3$
Stickstoffdioxyd — Sauerstoff (atm. Luft) — Wasser — Salpetersäure

6a¹). $2SO_2 + 2HNO_3 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$
Schwefeldioxyd — Salpetersäure — Wasser — Schwefelsäure — Stickstofftrioxyd

a²). $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$
Schwefeldioxyd — Salpetersäure — Schwefelsäure — Stickstofftetroxyd

b). $N_2O_3 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$
Stickstofftrioxyd — Schwefeldioxyd — Wasser — Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd

c). $4NO_2 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3$
Stickstofftetroxyd — Wasser — Stickstofftrioxyd — Salpetersäure

d¹). . . . $4NO + O_2 = 2N_2O_3$
Stickstoffdioxyd — Sauerstoff — Stickstofftrioxyd

d²). . . . $2NO + O_2 = 2NO_2$
Stickstoffdioxyd — Sauerstoff — Stickstofftetroxyd

Eine in neuerer Zeit aufgestellte Theorie des Bleikammerprozesses legt nach der Einleitung der Reaktion den Schwerpunkt in das abwechselnde Bilden und Wiederzersetzen von Nitrosylschwefelsäure:

a). $2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2HSNO_5$
Schwefeldioxyd — Stickstofftrioxyd — Sauerstoff (atm. Luft) — Wasser — Nitrosylschwefelsäure

b). $2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$
Nitrosylschwefelsäure — Wasser — Schwefelsäure — Stickstofftrioxyd

Der Theorie nach müsste nun ein und dieselbe kleine Quantität Salpetersäure ausreichen, den für die Ueberführung einer unbegrenzten Menge von feuchtem Schwefeldioxyd in Schwefelsäure erforderlichen Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu entziehen. Allein der aus letzterer zurückbleibende und die Bleikammern durchstreichende Stickstoff entführt fortwährend geringe Mengen (ca. 2—3 %. Salpetersäure) von Reduktionsprodukte der Salpetersäure, wie salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd und Stickstofftrioxyd etc., so dass eine stetige Zufuhr von neuer Salpetersäure erforderlich ist.

Man lässt nun, um diesen Salpetersäureverlust möglichst zu verringern, die aus den Bleikammern CC... entweichenden Gase noch einen weiteren Raum, den sog. Gay-Lussac-Turm D, durchstreichen, der mit Koks, über welchen Schwefelsäure rieselt, gefüllt ist. Letztere absorbiert dann die aus der Salpetersäure herrührenden Stickstoffsauerstoffverbindungen, indem sie mit diesen sog. Nitrosulfosäure, Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure = $HSNO_5$ oder $SO_2{<}{}^{OH}_{NO_2}$ bildet[1]):

$H_2SO_4 + HNO_2 = HSNO_5 + H_2O$
Schwefelsäure — Salpetrige Säure — Nitrosylschwefelsäure — Wasser

$4H_2SO_4 + 4NO + O_2 = 4HSNO_5 + 2H_2O$
Schwefelsäure — Stickstoffdioxyd — Sauerstoff — Nitrosylschwefelsäure — Wasser

$2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2HSNO_5 + H_2O$
Schwefelsäure — Stickstofftrioxyd — Nitrosylschwefelsäure — Wasser

Die in dem sog. Gay-Lussac-Turm D gebildete Lösung von Nitrosylschwefelsäure, welche in der Technik einfach „nitrose Säure“ genannt wird, ist so lange sehr beständig, als die Schwefelsäure noch konzentriert, zerfällt aber, sobald sie durch den einströmenden Wasserdampf verdünnt worden ist, sehr leicht beim Erwärmen und bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd:

[1]) Siehe Erkl. 1492.

Erkl. 1492. Die Nitrosylschwefelsäure bildet sich auch bei Wassermangel in der Bleikammer und setzt sich an den Wänden derselben gleich Eisblumen als weisse kristallinische Masse, sog. „Kammerkristalle“ an, welche schliesslich zu Boden sinken und sich dann, wenn die dort befindliche Schwefelsäure stark konzentriert ist, unzersetzt auflösen:

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2HSNO_5 + H_2O$$

Schwefelsäure, Stickstofftrioxyd, Nitrosylschwefelsäure, Wasser

oder:

$$4SO_2 + 4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HSNO_5$$

Schwefeldioxyd, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff (atm. Luft), Wasser, Nitrosylschwefelsäure

Findet aber eine genügende Wasserdampfzufuhr in die Bleikammern statt, so wird die Bildung von sog. Kammerkristallen verhindert, bezw. ist die Kammersäure genügend verdünnt, so werden von dieser die bereits gebildeten Kammerkristalle wieder zersetzt:

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$$

Nitrosylschwefelsäure, Wasser, Schwefelsäure, Stickstofftrioxyd

Erkl. 1493. Die Schwefelsäure wird in verdünntem Zustand, d. i. als Kammersäure, der Reinigung unterzogen, indem man in dieselbe entweder a) direkt Schwefelwasserstoff leitet, oder eine Lösung b) von unterschwefligsaurem Natrium oder c) von Schwefelbaryum giesst. Es scheidet sich dann das Arsen in Form von gelblichen Flocken als Schwefelarsen und d) das Blei als schwarzes Schwefelblei aus und werden abfiltriert:

a). $$3H_2S + As_2O_3 = 3H_2O + As_2S_3$$

Schwefelwasserstoff, Arsenige Säure, Wasser, Schwefelarsen

b). $$3Na_2S_2O_3 + As_2O_3 = 3Na_2SO_4 + As_2S_3$$

Unterschwefligsaures Natrium, Arsenige Säure, Schwefelsaures Natrium, Schwefelarsen

c). $$BaS + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2S$$

Schwefelbaryum, Schwefelsäure, Schwefelsaures Baryum, Schwefelwasserstoff

d). $$3H_2S + As_2O_3 = 3H_2O + As_2S_3$$

Schwefelwasserstoff, Arsenige Säure, Wasser, Schwefelarsen

e). $$H_2S + PbSO_4 = PbS + H_2SO_4$$

Schwefelwasserstoff, Schwefelsaures Blei, Schwefelblei, Schwefelsäure

Erkl. 1494. Die Stickstoffsauerstoffverbindungen werden durch einfaches Erhitzen der Schwefelsäure mit etwas schwefelsaurem Ammonium entfernt:

a). $$6HNO_3 + 5(NH_4)_2SO_4 = 8N_2 + 5H_2SO_4 + 18H_2O$$

Salpetersäure, Schwefelsaures Ammonium, Stickstoff, Schwefelsäure, Wasser

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$$

Nitrosylschwefelsäure, Wasser, Schwefelsäure, Stickstofftrioxyd

$$HSNO_5 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$$

Nitrosylschwefelsäure, Wasser, Schwefelsäure, Salpetrige Säure

$$2HSNO_5 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

Nitrosylschwefelsäure, Schwefeldioxyd, Wasser, Schwefelsäure, Stickstoffdioxyd

Es wird daher die in dem Gay-Lussac-Turm D gebildete „nitrose Säure“ zur Wiedergewinnung der in ihr enthaltenen Stickstoffsauerstoffverbindungen in einen zweiten, zwischen dem Schwefeldioxydentwickeler und Bleikammer gelegenen Raum, den sog. Glover-Turm E, zurückgeleitet, welcher mit säurefesten Steinen gefüllt und von dem nach der Kammer gehenden heissen Schwefeldioxydgas durchstrichen wird. Auf diese Weise werden denn auch grosse Mengen von aus der Bleikammer entweichenden Stickstoffsauerstoffverbindungen dem Schwefelsäurebildungsprozesse wieder zugeführt und vor vollständigem Verlust bewahrt.

Die am Boden der Bleikammern sich sammelnde Rohsäure oder sog. Kammersäure hat ein spezif. Gewicht von 1,5 bis 1,75, enthält 62—68 % reine Schwefelsäure (H_2SO_4) und 38—22 % Wasser (H_2O) und ist in der Regel durch arsenige Säure, geringe Mengen von Blei und Eisen und Spuren von Selen und Thalium etc., sowie Stickstoffsauerstoffverbindungen verunreinigt. Von diesen Beimischungen werden nun Arsen und Blei mittels Schwefelwasserstoff ausgefällt [1]) und die Stickstoffsauerstoffverbindungen durch Erhitzen der Schwefelsäure entfernt [2]), während im Falle eine vollkommene Reinigung erzielt werden soll, diese durch Rektifikation der bereits mit Schwefelwasserstoff etc. behandelten Säure bewirkt wird.

Ist dann die Kammersäure nunmehr

[1]) Siehe Erkl. 1493.
[2]) „ „ 1494.

b) $2HNO_2 + (NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$
Salpetrige Säure — Schwefelsaures Ammonium — Stickstoff — Schwefelsäure — Wasser

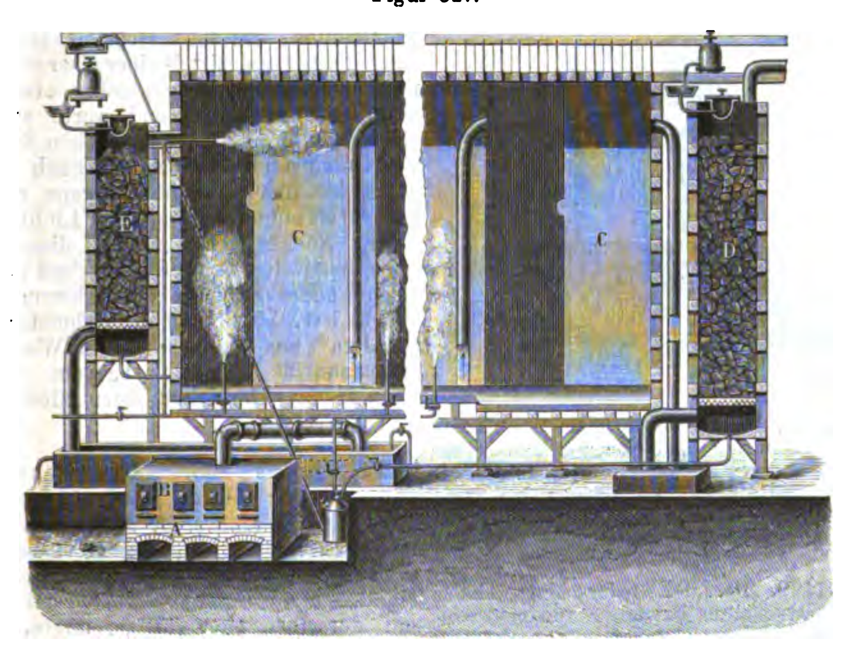
soweit gereinigt, dass sie eine geeignete Handelsware zu geben verspricht, so wird dieselbe schliesslich noch in grossen Platinkesseln [1]) so lange erhitzt, bis sie eine genügende Entwässerung bezw. Konzentration erlangt hat [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1495.
[2]) „ „ 1496.

Erkl. 1495. Die zur Konzentration der Schwefelsäure dienenden Platinkessel sind sehr kostspielig. Ein solcher Kessel, welcher ausreicht, in 24 Stunden 25 T konzentrierte Säure zu liefern, kostet ca. 24,000 ℳ. Man hat daher namentlich in England angefangen, die Konzentration der Säure in grossen, 10—20 Doppelreihen bildenden und im Sandbade erhitzten Glasretorten vorzunehmen. Es kostet nämlich pro Tonne Säure der Verbrauch an Glasgefässen 0,75 ℳ und die Abnutzung an den Platinkesseln 1,79 ℳ.

Erkl. 1496. In Deutschland, wo nur $^1/_4$ soviel Säure als in England dargestellt wird, betrug 1880 die Gesamtproduktion 154,944 T im Werte von 8,442,840 ℳ.


Figur 327.



Anmerkung 18. Diese, *Zaengerles* Lehrbuch entnommene Figur kann keinen Anspruch darauf machen, dass sie in allen Teilen den jetzt bestehenden Einrichtungen entspricht. Sie soll hier nur eine schematische Uebersicht von wesentlichen Teilen einer Schwefelsäurefabrik geben, da Ausführliches in einem besonderen Spezialwerk gebracht wird.

Frage 562. Wie kann man die verschiedenen Bildungsweisen der Schwefelsäure experimentell erläutern?

Antwort. Experim. 292. Aus Schwefel und Salpetersäure. Man erhitze in einem Reagensgläschen oder Glaskolben eine kleine Menge Schwefelblumen mit etwas

Erkl. 1497. Die Zersetzung des salpetersauren Baryums oder Baryumnitrats durch Schwefelsäure bezw. die Bildung oder Ausscheidung von schwefelsaurem Baryum oder Baryumsulfat beim Versetzen einer schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit mit Baryumnitrat erfolgt analog der Umsetzungsgleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Baryumnitrat}}{Ba(NO_3)_2} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Baryumsulfat}}{BaSO_4}$$

Ist eine Schwefelsäurelösung sehr verdünnt oder enthält dieselbe einen grossen Ueberschuss von freier Salpetersäure, so beschleunige man die Bildung des Niederschlags durch Erwärmen.

Figur 328.



Erkl. 1498. Bei nebenstehendem Experiment 294 muss man die Schmelze wenigstens bis zum vollständigen Erstarren erkalten lassen, ehe man das Gefäss zum Auslaugen in Wasser taucht, indem die heisse Salzmasse in flüssigem Zustand sehr leicht wegspritzt.

Erkl. 1499. Dass der Niederschlag, welcher infolge stattgehabter Oxydation von Schwefeldioxyd durch Atmosphärsauerstoff aus Baryumsulfat ($BaSO_4$) besteht, kann man bei nebenstehendem Experiment 295 in der Weise darthun, dass man, nachdem die Flüssigkeit einige Tage gestanden hat, dieselbe mit einigen Tropfen reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt. Die Unlöslichkeit des vorhandenen Niederschlags bestätigt dann, dass derselbe aus Baryumsulfat besteht.

Erkl. 1500. Statt Schwefeldioxyd aus Schwefelsäure und Kupferspänen zu entwickeln, kann man bei nebenstehendem Experiment 296 auch das Schwefeldioxydgas aus einer verkonzentrierter Salpetersäure einige Minuten zum Sieden, füge hierauf etwas Wasser zu der Flüssigkeit und filtriere dann von letzterer den ungelösten Schwefel ab. Versetzt man jetzt das Filtrat mit einer Lösung von salpetersaurem Baryum[1]), so entsteht ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Experiment 293. Aus Schwefelmetallen und Salpetersäure. Man koche in einem Glaskölbchen einige Minuten lang etwas Schwefelkupfer mit konzentrierter Salpetersäure und filtriere alsdann den etwa ausgeschiedenen, noch nicht oxydierten Schwefel ab. In dem Filtrat erzeugt dann Chlorbaryum oder Baryumnitrat einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Experiment 294. Aus Schwefel und schmelzendem Salpeter. Man erhitze in einem Porzellantiegel, siehe Fig. 328, oder weiten, aus schwerschmelzbarem Glas hergestellten und mittels einer eisernen Klammer befestigten[2]) Reagensröhre etwas Salpeter zum Schmelzen und werfe auf denselben ein linsengrosses Stückchen Schwefel. Setzt man dann das Erhitzen noch fort, so entzündet sich der Schwefel ganz plötzlich und verbrennt unter glänzender Lichterscheinung. Nachdem man nun auf diese Weise noch ein zweites Schwefelstückchen auf dem schmelzenden Salpeter zur Verbrennung gebracht hat, lasse man die Schmelze etwas erkalten[3]) und lauge sie nun mit Wasser aus. Baryumnitrat oder Chlorbaryum erzeugen dann in der Flüssigkeit einen Niederschlag von Baryumsulfat.

Experiment 295. Aus wässeriger schwefliger Säure und Atmosphärsauerstoff. Man stelle sich eine vollkommen schwefelsäurefreie und etwas überschüssiges Chlorbaryum enthaltende wässerige Lösung von Schwefeldioxyd dar[4]), fülle mit derselben eine gut gereinigte, grosse weite Flasche etwa 3—4 cm hoch, schüttele die Flüssigkeit hierauf wiederholt gehörig durch, so dass die in der Flasche befindliche atmosphärische Luft mit der Schwefeldioxydlösung in vielseitige Berührung kommt.

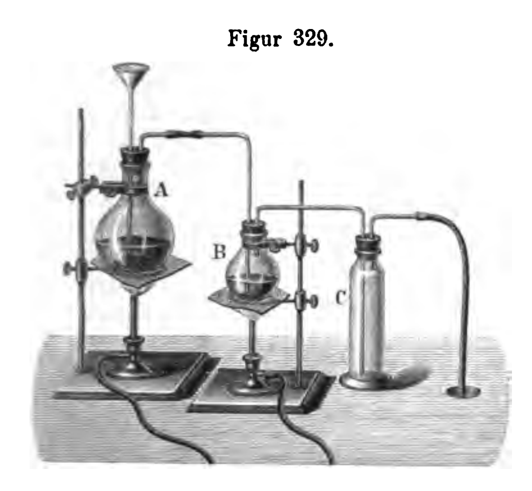
Die Flüssigkeit erscheint dann durch ausgeschiedenes Baryumsulfat schon nach einiger

---

[1]) Siehe Erkl. 1497.
[2]) „ Figur 100.
[3]) „ Erkl. 1498.
[4]) „ „ 1488.

flüssigtes Schwefeldioxyd enthaltenden Kondensationsröhre zuleiten (siehe Erkl. 1448). Die Ausführung des ganzen Experiments kann dann in 2 bis 3 Minuten bewerkstelligt werden.

Figur 329.



Erkl. 1501. Wendet man bei dem Experiment 296 statt konzentrierter Salpetersäure verdünnte von etwa 1,15 spez. Gewicht an, so entweicht Stickstoffdioxyd als farbloses, an der Luft rote Dämpfe bildendes Gas:

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Wasser, Schwefelsäure, Stickstoffdioxyd

Zeit schwach milchig getrübt und setzt einen deutlichen Niederschlag ab, wenn man sie noch mehrere Tage an der Luft offen stehen lässt [1]).

Experiment 296. Aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure. Man entwickele in dem Glaskolben A, siehe Fig. 329, aus konzentrierter Schwefelsäure und Kupferspänen Schwefeldioxyd [2]), leite dasselbe bis auf den Boden des mit einem zweifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossenen und erwärmte, konzentrierte [3]) Salpetersäure enthaltenden Glaskolbens B, von welchem eine zweite Leitungsröhre, die nur bis dicht unter den Stopfen reicht, wiederum bis auf den Boden eines trockenen, engen Glascylinders C führt, der mit einem Abzug verbunden ist.

Aus der Salpetersäure in dem Glaskolben B entwickelt sich dann entsprechend der Gleichung:

$$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$$

Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Schwefelsäure, Stickstofftetroxyd

Stickstofftetroxyd, welches in Form dichter, roter Dämpfe durch C nach dem Abzug entweicht, während die Salpetersäure in B allmählich vollständig durch die sich bildende Schwefelsäure ersetzt wird. Versetzt man nun verdünnte Baryumnitrat- oder Baryumchloridlösung mit einigen Tropfen der jetzt in B befindlichen Flüssigkeit, so bestätigt das Ausfallen eines schweren weissen Niederschlags, dass der Inhalt des Glaskolbens B schwefelsäurehaltig ist.

[1]) Siehe Erkl. 1499.
[2]) „ „ 1500.
[3]) „ „ 1501.

Frage 563. In welcher Weise kann man die fabrikmässige Darstellung der Schwefelsäure demonstrieren?

Erkl. 1502. Von der Kugelflasche C, siehe Figur 330, ist der obere Teil abgesprengt, so dass er sich wie der Helm eines Destillierapparats abheben und dann, nachdem das Glasdreieck und die mit Salpetersäure gefüllte Schale in die Kugelflasche gebracht sind, wieder luftdicht aufsetzen lässt. Um letzteres zu erreichen, sind denn auch die Ränder geschliffen und mit Talg bestrichen.

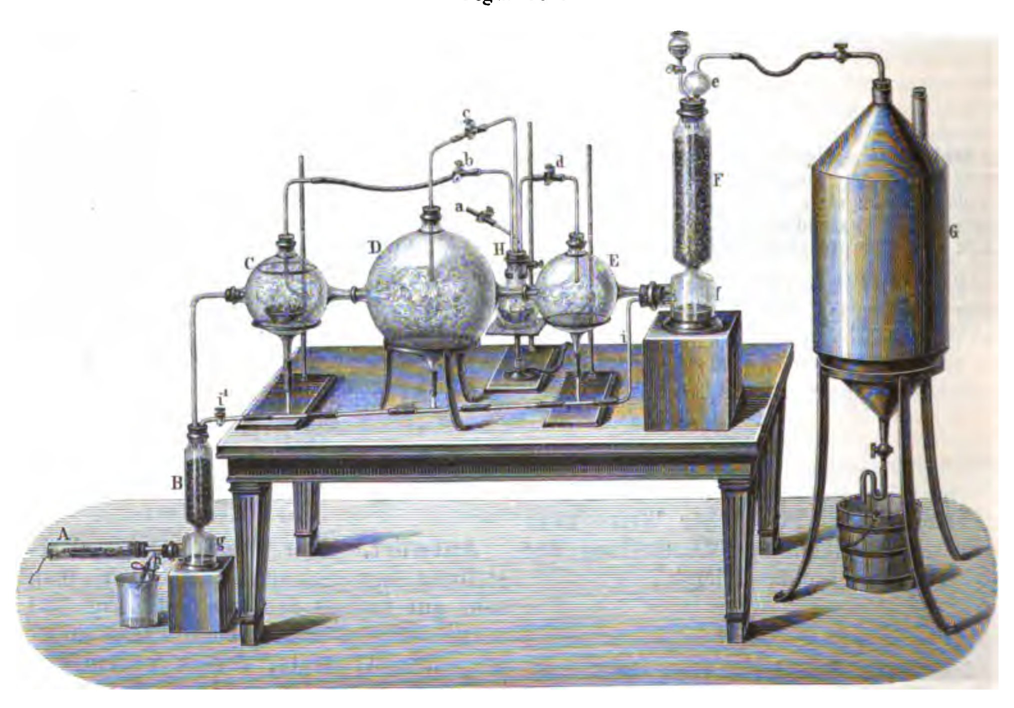
Antwort. Die fabrikmässige Darstellung der Schwefelsäure kann man sehr gut mittels des durch die Fig. 330 versinnlichten, von *Heumann* zusammengestellten Apparats, dessen wesentliche Teile die folgenden sind, in der unten angegebenen Weise demonstrieren:

Der Glascylinder A, in welchen ein Porzellanschiffchen mit brennendem Schwefel geschoben werden kann, stellt den Brenner einer Schwefelsäurefabrik dar; das mit Koks gefüllte Glasgefäss B den sog. Glover-Turm; die 4fach tubulierten Kugelflaschen C, D und E, von welchen in

Erkl. 1503. An Stelle des Aspirators, siehe Erkl. 548, kann man auch eine andere, leicht regulierbare Saugvorrichtung benützen. Der an dem Apparat Figur 330 angebrachte Aspirator zeigt nämlich den Missstand, dass sich die Saugkraft in dem Masse vermindert, als der Wasserstand in dem Aspiratorgefäss abnimmt. Letzteres kann man aber in der Weise grösstenteils ausgleichen, dass man an der Aspiratorröhre einen längeren Gummischlauch befestigt und dann die Ausflussöffnung des letzteren stets um so viel senkt, als der Wasserspiegel im Aspirator bezw. in dessen Wasserstandsröhre fällt.

C auf einem Glasdreieck eine Schale mit rauchender Salpetersäure aufgestellt ist[1]), die sog. Bleikammern; das ebenfalls mit Koks gefüllte Glasgefäss F den sog. Gay-Lussac-Turm; und der Aspirator[2]) G einen gutziehenden Schornstein, während der mit Wasser gefüllte Glaskolben H den Dampfkessel vertritt, welcher bei der Schwefelsäurefabrikation den erforderlichen Wasserdampf in die Bleikammern liefert. Die Röhre i i′ führt sowohl die „nitrose Säure“ aus f als auch die sich am Boden der Kugelflaschen C, D und E sammelnde sog. Kammersäure zur Denitrifikation durch Schwefeldioxyd nach dem Glasturm B, wo die Säure aus g bei h abgelassen werden kann[3]).

Figur 330.



Erkl. 1504. Bei der Zusammenstellung des Apparats Fig. 330 ist zur Verbindung der einzelnen Teile nur Kautschuk und nirgends Kork zu verwenden, da letzterer rasch zerstört wird. Da aber die nitrose Säure auch auf diesen einwirkt, so schiebe man besonders die einzelnen Teile der Leitungsröhre i i[1] in den Kautschukschlauchstücken möglichst dicht aneinander.

Experiment 297. Man fülle in den Glaskolben H etwas Wasser, erhitze dasselbe, nachdem man von den Hahnen b, c und d geschlossen und a geöffnet hat, stelle in die

---

[1]) Siehe Erkl. 1502.
[2]) „ „ 1503.
[3]) „ „ 1504.

Erkl. 1505. Der Aspiratorhahn muss so gestellt werden, dass am Verbrenner A etwas mehr atmosphärische Luft eingesaugt wird, als zur Verbrennung des Schwefels und zur Ueberführung des entstehenden Schwefeldioxydgases in Schwefelsäure, sowie zur Oxydation des in E und f auftretenden Stickstoffdioxyds zu roten Dämpfen von Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd nötig ist, indem nur letztere im Gay-Lussac-Turm F zur Asorption gelangen. Die Luftzufuhr ist deshalb stets so zu regulieren, dass die aus dem Apparat entweichenden Dämpfe in f noch gelblich gefärbt und in e aber vollkommen farblos erscheinen.

Will man ähnlich wie durch eine ungenügende Wasserzufuhr auch in der Zuleitung von atmosphärischer Luft einen Betriebsfehler demonstrieren, wie er bei der Schwefelsäurefabrikation vorkommen kann, so hat man nur nötig, den Aspiratorhahn absichtlich falsch zu stellen. Lässt man nämlich den Luftzug zu schwach werden, so verschwinden in den Kugeln in kurzer Zeit alle rotgelben Gase und farbloses Stickstoffdioxyd, welches als solches nicht im stande ist, für sich allein das Schwefeldioxyd zu oxydieren, tritt an ihre Stelle. Steigert man hierauf wieder die Luftzufuhr, so nimmt das Gas in den Kugeln, von C beginnend, wieder eine rotgelbe Färbung an, während bei einer allzustarken Steigerung des Luftzuges, wie in e wahrzunehmen ist, eine ganz erhebliche Menge gelbrot gefärbter nitroser Verbindungen in den Aspirator entweichen und dann für den Prozess ganz verloren gehen.

Erkl. 1506. Den sog. Gay-Lussac-Turm nennt man auch Absorptionsturm und den sog. Glover-Turm einfach „Denitrifikator“.

Erkl. 1507. Verlängert man das bei h befindliche Ablassröhrchen um soviel, dass es bis auf den Boden des untergestellten Becherglases reicht, so kann man, wenn sich bereits so viel Schwefelsäure gesammelt hat, dass dieselbe beim Oeffnen des Quetschhahns h herausfliesst, sowohl den letzteren ganz entfernen, als auch den Hahn i[1] offen lassen, indem dann das Rohrende in der im Becherglas befindlichen Schwefelsäure eintaucht und dadurch abgesperrt wird, so dass der Luftzug den Weg A, g, B, C, D, E, f, F, e, G beibehält.

Glaskugel C die Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure, versehe den Tropftrichter auf F mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, setze dann den Aspirator G in Thätigkeit[1]) und schiebe hierauf in den sog. Verbrenner A ein Porzellanschiffchen mit entzündetem Schwefel. Alsdann lasse man in die Kugeln D und E nur so lange ein klein wenig Wasserdampf strömen, indem man von den Hahnen c und d etwas öffnet und a etwas schliesst, bis sich die Kugeln mit gelblichen Dämpfen erfüllt haben. Ist letzteres eingetreten, so drehe man von den Hahnen a auf und c und d vollständig zu. Es tritt dann nach einigen Augenblicken infolge des jetzt herrschenden Wassermangels der bei der Schwefelsäurefabrikation stets zu vermeidende Fall ein, dass eine Bleikammerkristallbildung zu stande kommt, indem sich die Kugeln D und E von innen mit eisblumenähnlichen Kristallen überziehen. Man helfe nun dadurch dem Wassermangel bezw. dieser Kristallbildung ab, dass man von den Hahnen zuerst b, c und d öffnet und dann a schliesst und in alle drei Kugeln kräftige Dampfstrahlen leitet.

Die aus Nitrosylschwefelsäure bestehenden Kristalle zerfliessen dann in kurzer Zeit unter Aufbrausen, indem sie in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerfallen.

Die nicht zur Kondensation gekommenen Dämpfe gelangen nun aus der Kugel E in den Gay-Lussac-Turm[2]) F, durchstreichen dort die Koksschicht, welche von Schwefelsäure durchrieselt wird, um an letztere, bevor sie in den einen Kamin ersetzenden Aspirator G entweichen, möglichst alle Stickstoffsauerstoffverbindungen abzugeben.

Hat in dem Raum f die mit Stickstoffsauerstoffverbindungen beladene Schwefelsäure, d. i. die sog. „nitrose Säure“, eine gewisse Höhe erreicht, so fliesst sie in die Röhre i, deren Hahn i[1] offen gestellt ist, um dann zusammen mit der in den Kugeln C, D und E entstandenen sog. Kammersäure in den Glover-Turm B zu gelangen. In letzterem erfolgt nun während des Passierens der fortwährend von Schwefeldioxydgas durchstrichenen Koksschicht die sog. Denitrifikation. Hat jetzt die herabrieselnde Säure in dem Raum g eine gewisse Höhe erreicht, so lasse man sie durch Oeffnen des Quetschhahns h in ein untergestelltes Becherglas abfliessen[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1505.
[2]) „ „ 1506.
[3]) „ „ 1507.

γ). Ueber die Eigenschaften der Schwefelsäure im allgemeinen.

Frage 564. Worin bestehen die wesentlichsten Eigenschaften der Schwefelsäure?

Erkl. 1508. Von dem Schwefeltrioxyd (SO_3) lassen sich hauptsächlich drei Hydrate ableiten, welche als Schwefeltrioxyd betrachtet werden können, indem die Sauerstoffatome nach einander durch Hydroxyl (OH) ersetzt worden sind:

SO_3 = Schwefeltrioxyd,
$SO_2(OH)_2$ = Schwefelsäuremonohydrat, normale oder Dihydroxylschwefelsäure,
$SO(OH)_4$ = Schwefelsäuredihydrat oder tetrahydratische Schwefelsäure,
$S(OH)_6$ = Schwefelsäuretrihydrat oder hexahydratische Schwefelsäure.

Aber auch bei dem Vermischen von Schwefelsäuretrihydrat mit Wasser findet noch eine deutlich wahrnehmbare Wärmeentbindung statt, so dass man auch noch die Existenz von weiteren Superhydraten annehmen kann.

Die Poly- oder Superhydrate bilden aber keine besonderen Salze, sondern gehen beim Sättigen mit Basen stets in die gewöhnliche Schwefelsäure über, bezw. bilden nur Salze der letzteren.

Das Schwefelsäuredihydrat oder die Tetrahydroxylschwefelsäure von der Formel = H_4SO_5 oder $H_2SO_4 + H_2O$ oder $SO(OH)_4$ hat ein Molekulargewicht von 116. Diese Säure bildet sich, wenn man gleiche Molekule normaler Schwefelsäure und Wasser mischt oder konzentrierte Schwefelsäure mit etwas Wasser versetzt und dann durch Temperaturverminderung auskristallisiert. Sie bildet bei 0° grosse Kristalle, die bei 7,5° bis 8,5° zu einer farblosen, gewöhnlicher Schwefelsäure vollkommen ähnlichen Flüssigkeit schmelzen, welche bei 17,5° ein spezifisches Gewicht von 1,788 hat.

Das Schwefelsäuretrihydrat oder die Perhydroxylschwefelsäure oder hexahydratische Schwefelsäure von der Formel = H_6SO_6 oder $H_2SO_4 + 2H_2O$ oder $S(OH)_6$ hat ein Molekulargewicht von 134. Dieses Hydrat entsteht, wenn ein Molekul normaler Schwefelsäure mit zwei Molekulen Wasser vermischt wird. Es kristallisiert nicht, hat bei 0° ein spezifisches Gewicht von 1,665 und beginnt bei 165—170° zu sieden. Es ist ebenfalls eine farblose und in allen übrigen Eigenschaften der gewöhnlichen Schwefelsäure vollkommen ähnliche Verbindung. Bei der Bildung dieser Säure durch Vermischen von 98 Teilen (1 Molekul) Schwefelsäuremonohydrat mit 30 Teilen (2 Molekulen) Wasser tritt die stärkste Volumenverminderung (Zusammenziehung) ein, welche bei Mischungen von Schwefelsäure und Wasser stattfindet. Es nehmen nämlich 100 Raumteile nach dem Vermischen nur noch 92,14 Raumteile ein.

Antwort. Das erste Hydrat[1]), welches sich von dem Schwefeltrioxyd ableitet, d. i. die normale, wasserfreie oder gewöhnliche Schwefelsäure, auch Monothionsäure genannt, welche aus 32,6 % Schwefel, 65,3 % Sauerstoff und 2,1 % Wasserstoff besteht und sich beim Abkühlen von konzentrierter, sog. englischer Schwefelsäure auf 0° in grossen prismatischen, bei 10,5° schmelzenden Kristallen abscheidet, bildet eine farb- und geruchlose dickliche, höchst saure, ätzende und giftige ölartige Flüssigkeit von 1,842 spezif. Gewicht bei 12,0°.

Beim Erwärmen zersetzt sich die Schwefelsäure zum Teil bereits zwischen 30 und 40° in Schwefeltrioxyd und Wasser ($H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$) und siedet zwischen 330 bis 380°.

Die Schwefelsäure kann in Dampfform unzersetzt nicht bestehen, lässt sich aber überdestillieren, indem sich ihre Zersetzungsprodukte beim Abkühlen wieder zu Schwefelsäure vereinigen.

Die im Handel vorkommende reine konzentrierte, sog. englische Schwefelsäure[2]) enthält ca. 8 % Wasser und hat ein spezif. Gewicht von 1,83. Wird diese der Destillation unterworfen, so destilliert anfänglich wässerige und bei 330° fast reine Schwefelsäure über, welche ein spezif. Gewicht von 1,840 hat und nur noch 1,5 % Wasser enthält.

Die Schwefelsäure verbindet sich mit Wasser sehr leicht und zwar mit grosser Energie und unter Volumenverminderung und bedeutender Wärmeentwickelung. Sie ist daher äusserst hygroskopisch und vermag in konzentriertem Zustand feuchter atmosphärischer Luft ausgesetzt, aus derselben bis zum 15fachen ihres Gewichts Wasser zu absorbieren. Sie entzieht daher auch organischen Stoffen, welche ausser Kohlenstoff die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, die wasserbildenden Elemente, so dass kohlen-

[1]) Siehe Erkl. 1508.
[2]) „ die Erkl. 1509 u. 1510.

Erkl. 1509. Nach *Kolb* hat die Schwefelsäure je nach dem Volumgewicht folgenden Gehalt an Schwefeltrioxyd bezw. wasserfreier Schwefelsäure:

Volum-Gewicht bei + 15°	100 Gew.-Teile enthalten:		1 Liter enthält:	
	Prozent SO_3	Prozent H_2SO_4	kg SO_3	kg H_2SO_4
1,000	0,7	0,9	0,007	0,009
1,014	2,3	2,8	0,023	0,028
1,037	4,7	5,8	0,049	0,060
1,060	7,2	8,8	0,076	0,093
1,083	9,7	11,9	0,105	0,129
1,108	12,4	15,2	0,137	0,168
1,134	15,1	18,5	0,172	0,210
1,162	18,0	22,2	0,209	0,258
1,190	21,1	25,8	0,251	0,307
1,220	24,2	29,6	0,295	0,361
1,252	27,3	33,4	0,342	0,418
1,285	30,5	37,4	0,392	0,481
1,320	33,8	41,6	0,447	0,549
1,357	37,2	45,5	0,505	0,617
1,397	40,7	49,8	0,569	0,696
1,438	44,1	54,0	0,634	0,777
1,483	47,6	58,3	0,706	0,864
1,530	51,0	62,5	0,780	0,956
1,580	54,9	67,0	0,867	1,059
1,634	58,4	71,6	0,954	1,170
1,691	62,4	76,4	1,055	1,292
1,753	66,7	81,7	1,169	1,432
1,819	73,2	89,7	1,332	1,632
1,842	81,6	100,0	1,503	1,842

Erkl. 1510. Das Volumgewicht höchst konzentrierter reiner Schwefelsäure ist bei 15° je nach dem Gehalte an wasserfreier (normaler) Schwefelsäure nach *Lunge* und *Naef* folgendes:

Prozent H_2SO_4	Volum-Gewicht	Prozent H_2SO_4	Volum-Gewicht
90,00	1,8185	95,97	1,8406
90,20	1,8195	96,00	1,8406
91,00	1,8241	97,00	1,8410
91,48	1,8271	97,70	1,8413
92,00	1,8294	98,00	1,8412
92,83	1,8334	98,39	1,8406
93,00	1,8339	98,66	1,8409
94,00	1,8372	99,00	1,8403
94,84	1,8387	99,47	1,8395
95,00	1,8390	100,00	1,8384

stoffreichere Produkte zurückbleiben, was dann auch die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz, Papier, Leinwand, Zucker etc. erklärt [1]).

Da sich Schwefeltrioxyd bei Rotglut in Schwefeldioxyd und Sauerstoff dissociiert, so zersetzt sich auch der aus Schwefeltrioxyd und Wasser bestehende Dampf der Schwefelsäure beim Leiten über glühende Körper:

$$2H_2SO_4 \text{ oder } \underbrace{2SO_3 + 2H_2O}_{\text{Schwefelsäuredampf}} = 2SO_2 + 2H_2O + O_2$$

Schwefelsäure; Schwefeltrioxyd, Wasser (Schwefelsäuredampf); Schwefeldioxyd, Wasser, Sauerstoff

Die Schwefelsäure löst die meisten Metalle zu schwefelsauren Salzen, und zwar in der Kälte als verdünnte Säure, unter Entwickelung von Wasserstoff, und in der Wärme als konzentrierte Säure unter teilweiser Reduktion zu Schwefeldioxyd:

$$Zn_2 + 2H_2SO_4 = 2ZnSO_4 + 2H_2$$

Zink, Schwefelsäure, Schwefelsaures Zink, Wasserstoff

$$Cu_2 + 4H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 4H_2O + 2SO_2$$

Kupfer, Schwefelsäure, Schwefelsaures Kupfer, Wasser, Schwefeldioxyd

Sie ist eine sehr kräftige Säure, neutralisiert die stärksten Basen, zerlegt fast alle Salze anderer Säuren und wird selbst nur in wenigen Fällen und bei sehr hoher Temperatur durch andere, nicht flüchtige und feuerbeständige Säuren, z. B. die Borsäure, ersetzt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Chlornatrium, Schwefelsäure, Schwefelsaures Natrium, Chlorwasserstoffsäure

$$Na_2SO_4 + 4B(OH)_3 = Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O$$

Schwefelsaures Natrium, Borsäure, Tetraborsaures Natrium, Schwefelsäure, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1511.

Von nascentem Wasserstoff wird die konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung von Wasser zu Schwefelwasserstoff reduziert[1]:

$$H_2SO_4 + 4H_2 = 4H_2O + H_2S$$

Schwefelsäure, Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff

Erkl. 1511. Die braune Farbe der Schwefelsäure des Handels rührt hauptsächlich von Staub und andern organischen Stoffen her, welche während des Verfüllens und Versands in dieselbe gelangen und dann verkohlt werden.

Die Schwefelsäure ist zweibasisch, d. h. sie bildet zwei Reihen von Salzen, die sog. Sulfate, nämlich primäre oder saure und sekundäre oder neutrale Salze.

Mit Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryum geben sowohl die Schwefelsäure als auch ihre Salze weisse und durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Säuren besonders charakteristische Niederschläge, durch welche die kleinsten Mengen Schwefelsäure oder gelöste schwefelsaure Verbindungen erkannt werden können.

[1]) Siehe Erkl. 1366 unter c). und Erkl. 1367.

Frage 565. Wie kann man die beim Vermischen der konzentrierten Schwefelsäure mit Wasser eintretende Volumenveränderung und Wärmeentbindung augenscheinlich bezw. fühlbar machen?

Antwort. Experiment 298. Man fülle eine ca. 70 cm lange, 1 cm weite und einerseits zugeschmolzene Glasröhre etwa $^2/_3$ voll mit konzentrierter sog. englischer Schwefelsäure, giesse hierauf zu letzterer ohne zu mischen so viel Wasser, dass die Röhre beinahe voll ist, markiere dann die Höhe des Flüssigkeitsstandes und verschliesse hierauf die Röhre mit einem Kork. Alsdann vermische man durch gelindes Schütteln und hierauffolgendes Neigen das übergeschichtete Wasser mit der Säure, indem man die Röhre samt Kork mit einem Handtuch festhält.

Die Mischung von Säure und Wasser vollzieht sich dann unter beträchtlichem Erwärmen[1]) und nach dem Abkühlen durch an der Röhre herablaufenden Wassers steht die Flüssigkeit in der Röhre 4—5 Centimeter tiefer als zuvor[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1512.
[2]) „ „ 1513.

Erkl. 1512. Die beim Vermischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser eintretende Temperaturerhöhung kann man auch in der Weise demonstrieren, dass man einen Glaskolben zur Hälfte mit Wasser füllt und zu diesem etwas Aether schüttet. Es findet jetzt eine starke Aetherdampfentwickelung noch nicht statt und infolgedessen bewirkt eine an die Kolbenöffnung gehaltene Flamme auch noch keine Entzündung. Giesst man jetzt aber unter Umschwenken konzentrierte Schwefelsäure zum Wasser, so wird so viel Wärme entbunden, dass der Aether ins Sieden gerät und rasch verdampft. Nähert man jetzt dem Kolbenhals einen brennenden Span, so entzündet sich der entweichende Aetherdampf und brennt mit grosser leuchtender Flamme.

Erkl. 1513. Die Ausführung des nebenstehend angeführten Experiments 298 bietet eine besondere Gefahr nicht. Es ist aber immerhin zu empfehlen, die in ein Handtuch gewickelte Röhre über einen Brunnentrog oder ein mit Wasser gefülltes grosses Gefäss zu halten und zwar stets mit dem verkorkten Ende vom Gesicht abgewendet.

Frage 566. Wie kann man die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf organische Körper experimentell zeigen?

Erkl. 1514. Auf die Eigenschaft der konzentrierten Schwefelsäure, organische Stoffe zu verkohlen, gründet sich auch eine Methode, freie Schwefelsäure in Essig nachzuweisen. Versetzt man nämlich Essig mit etwas Zucker und verdampft dann die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen, so wird die in dem Essig etwa vorhandene Schwefelsäure schliesslich so stark konzentriert, dass sie den zugesetzten Zucker verkohlt, wodurch der Flüssigkeitsrest schliesslich braun bis schwarz gefärbt wird. Letzteres lässt sich besonders gut zeigen, wenn man farbloser Essigsäure etwas Zucker und Schwefelsäure zusetzt und die Flüssigkeit dann langsam eindampft.

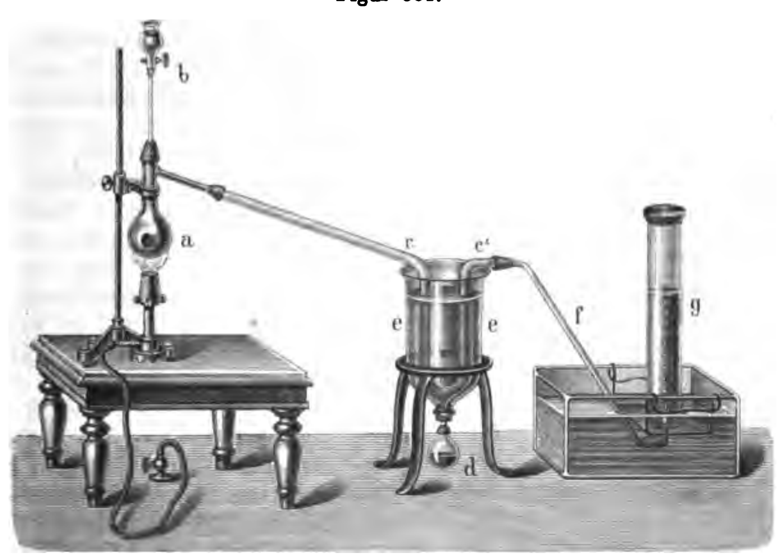
Antwort. Experiment 299. Man erwärme in einem Reagensglas etwas Rohrzucker mit konzentrierter Schwefelsäure. Die letztere färbt sich dann momentan tief dunkelbraun, während der Rohrzucker sich in ganz kurzer Zeit unter Gasentwickelung in eine aufgeblähte kohlige Masse verwandelt [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1514.

Frage 567. In welcher Weise kann man die Zersetzung der Schwefelsäure in der Glühhitze durch einen Versuch demonstrieren?

Antwort. Da sich Schwefeltrioxyd bei Glühhitze in Sauerstoff und Schwefeldioxyd zersetzt, so muss, wie man durch folgenden Versuch bestätigen kann, auch beim Schwefelsäuredampf noch ein weiterer Zerfall eintreten, wenn er über glühende Körper geleitet wird, indem sich beim Verdampfen der Schwefelsäure stets Schwefeltrioxyd abspaltet.

Figur 331.



Experiment 300. Man erhitze das Platinkölbchen a, siehe Fig. 331, welches etwas grobes Bimssteinpulver oder kleine Thon-

Erkl. 1515. Von der Zersetzung der Schwefelsäure bezw. des Schwefeltrioxyds durch Glühhitze in Wasser, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, hat man zur Darstellung von Sauerstoff im grossen mit gutem Erfolg Gebrauch gemacht. Zu diesem Zweck lässt man konzentrierte Schwefelsäure in dünnem Strahl in grosse Retorten einfliessen, welche im Innern mit Ziegelstücken ausgesetzt und bis zum lebhaften Glühen erhitzt sind und leitet die entweichenden Dämpfe zunächst durch ein System von gut gekühlten Kondensatoren und mit Wasser gefüllte Waschgefässe nach den Gasometern. In den Kondensationsgefässen verdichten sich dann der unzersetzt gebliebene Teil der Schwefelsäure und Wasser, während in den Waschgefässen das Schwefeldioxydgas absorbiert und zurückgehalten wird, so dass in die Gasometer nur ziemlich reiner Sauerstoff gelangt. Auch das Sperrwasser der Gasometer, besonders wenn ihm etwas Alkalien zugesetzt sind, entzieht dem Sauerstoff noch beigemischtes Schwefeldioxyd.

scherben enthält, auf starke Rotglut und lasse dann aus der Trichterröhre b tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure einfliessen.

Das bei der Verdampfung der Schwefelsäure sich zunächst abscheidende Schwefeltrioxyd zerfällt dann in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Von den Zersetzungsprodukten kondensieren sich in dem U-förmigen, durch Wasser in e e gekühlten Teile der Leitungsröhre c c[1] hauptsächlich unzersetzt gebliebene Schwefelsäure und Wasser mit von denselben absorbiertem Schwefeldioxyd und sammeln sich in dem angekitteten Kölbchen d, während der freigewordene Sauerstoff durch die Röhre f nach dem Auffangcylinder g geführt wird, wo ihm gleichzeitig vom Sperrwasser der Rest des beigemengten Schwefeldioxyds entzogen wird [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1515.

δ). Ueber die Verwertung der Schwefelsäure im allgemeinen.

Frage 568. Was kann man von der Verwertung der Schwefelsäure im allgemeinen hervorheben?

Antwort. Die Schwefelsäure, welche in Glasballons (sog. Bomben) in den Handel gelangt und zwar als reine konzentrierte Säure vom spezif. Gewicht 1,82 bis 1,83 oder 66° Baumé (92% H_2SO_4 + 8% H_2O), als sog. „Pfannensäure" vom spezif. Gewicht 1,75 oder 60° Baumé (78% H_2SO_4 + 22% H_2O) oder als rohe sog. „Kammersäure" vom spezif. Gewicht 1,5—1,75 oder 50—60° Baumé (62—78% H_2SO_4 + 38—22% H_2O) und noch verunreinigt durch arsenige Säure, nitrose Verbindungen, Blei, Eisen u. s. w., findet eine so vielseitige Anwendung, dass es zur Zeit wohl kaum irgend einen Zweig der chemischen Industrie gibt, in welchem sie nicht direkt oder indirekt Teil hat.

So dient sie als stärkste Säure zur Darstellung fast aller andern technisch wichtigen Säuren aus den natürlich vorkommenden Rohmaterialien, wie zur Gewinnung von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Citronensäure, Chromsäure, Fettsäure des Stearins (in der Kerzenfabrikation) etc. Man benützt die Schwefelsäure ferner zur Herstellung von Schwefeldioxyd,

Erkl. 1516. Zur Darstellung des zur Soda- und Pottaschefabrikation nach *Le Blanc* erforderlichen Natrium- und Kaliumsulfats wird $^1/_2$ bis $^3/_4$ aller Schwefelsäure verbraucht.

Kohlensäureanhydrid, Phosphor, Superphosphaten, schwefelsauren Salzen [1]) (Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Baryumsulfat etc.), verschiedenen Farbstoffen, Sprengmaterialien, wie Nitroglycerin, pikrinsauren Alkalien, Schiessbaumwolle und andern Nitroverbindungen [2]) etc., Pergamentpapier, Traubenzucker und Stärke, gewöhnlichem Aether und verschiedenen Fruchtäthern.

Auch in der Metallurgie, namentlich zur Scheidung des Goldes von Silber (Affination), zum Ausbringen des Silbers aus Kupferstein und Schwarzkupfer (Schwefelsäurelaugerei) und zum Beizen von Metallen wird die Schwefelsäure benützt.

Die Schwefelsäure wird ausserdem in der Paraffinöl- und Fettindustrie zur Beseitigung kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen, in der Färberei, zum Entwässern von Gasen und in den chemischen Laboratorien in grosser Menge verbraucht, und dient auch in der Medizin auf die verschiedenste Art als Arzneimittel.

Erkl. 1517. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf viele Kohlenstoffverbindungen entstehen infolge Substitution von Wasserstoff durch Nitryl (NO_2) sog. Nitroverbindungen und zwar unter Bildung von Wasser (siehe Erkl. 742). Da aber diese nitrierende Wirkung der Salpetersäure nur so lange stattfindet, als letztere konzentriert ist, so fügt man mit der Salpetersäure, zur Bindung des bei der Reaktion sich bildenden Wassers, gleichzeitig konzentrierte Schwefelsäure hinzu.

[1]) Siehe Erkl. 1516.
[2]) „ „ 1517.

ε). Ueber die Entdeckung der Schwefelsäure im allgemeinen.

Frage 569. Was ist von der Schwefelsäure in geschichtlicher Beziehung zu erwähnen?

Antwort. Die Schwefelsäure war im rohesten Zustand schon dem arabischen Alchimisten *Geber* im 8. Jahrhundert als scharfsaurer, kräftig auflösender „Spiritus“ bekannt, welchen er durch starkes Erhitzen von Alaun erhalten hatte.

Ausführlicher wurde ihre Darstellung von *Basilius Valentinus* im 15. Jahrhundert gelehrt, indem er angab, „entweder 1 Teil Kieselsteine und des calcinierten Vitriols (Eisenvitriol) 2 Teile zu erhitzen oder Schwefel mit Salpeter zu verbrennen“ [1]). Er unterschied auch die auf erstere Weise erhaltene Säure

Erkl. 1518. Bei der Verbrennung von Salpeter und Schwefel treten ausser schwefelsaurem Kalium durch Zersetzung eines Teils Salpeter infolge intensiver Hitze freier Sauerstoff, durch Verbrennen von reinem Schwefel eine erhebliche Menge von Schwefeldioxyd, und wie nachstehende Gleichung zeigt, durch die Verbrennung des Gemisches auch Stickstoffdioxyd auf, so dass alle zur Bildung von Schwefeltrioxyd, welches sich im Wasser zu Schwefelsäure lösen kann, erforderlichen Bedingungen erfüllt sind:

$$\underset{\text{Salpeter}}{4KaNO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} = \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{2Ka_2SO_4} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO}$$

[1]) Siehe Erkl. 1518.

als „Oleum vitrioli" von der aus Salpeter und Schwefel dargestellten und „Oleum sulphuris" genannten, während *Libavius* zuerst die Identität beider Produkte behauptete.

Von diesen Darstellungsmethoden wurde die aus Salpeter und Schwefel, welche bereits wieder in Vergessenheit geraten war, 1666 von *Lefèvre* und *Lémery* wieder angewendet und auch später in England eingeführt [1]), wo dann Dr. *Ward* [2]) in Richmond nach dieser Methode die erste Schwefelsäurefabrik gründete.

Eine bedeutende Steigerung in der Fabrikation erzielten 1746 *Roebuck* und *Garbett*, indem sie die von Dr. *Ward* benützten Glasgefässe in Birmingham durch 6—10 Fuss im Quadrat grosse und aus Bleiplatten hergestellte Kasten (Bleikammern) ersetzten, welche Einrichtung bald auch in Prestopans (Schottland) eingeführt worden ist [3]).

In Deutschland wurden die ersten Bleikammern zu Ringkuhl bei Cassel und dann (1820) zu Potschappel im Plauenschen Grunde angelegt und stellte sich damals der Preis per 1 Kilogramm Schwefelsäure auf 20 Groschen [4]).

Die nächsten Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrikation waren die von *Lafollie* 1774 vorgeschlagene Ersetzung des flüssigen Wassers durch Dampf und das 1813 durch *Chaptal* in Nanterre bei Paris eingeführte Verbrennen des Salpeterschwefelgemisches ausserhalb der Bleikammern, bis man schliesslich in neuerer Zeit auch noch dahin kam, statt Salpeter die Dämpfe von Salpetersäure oder, wie *Gay-Lussac* empfohlen, flüssige Salpetersäure anzuwenden, welche in den Bleikammern über Terrassen herabfliesst [5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1519.
[2]) „ „ 1520.
[3]) „ „ 1521.
[4]) „ „ 1522.
[5]) „ „ 1523.

Erkl. 1519. *Tanegui Lefèvre* oder *Lefèbre*, gewöhnlich *Tanaquil Faber* genannt, geb. 1615 zu Caen, gestorb. 1672 zu Saumur, und *Nic. Lémery*, geb. am 17. Novbr. 1645 zu Rouen, gestorb. am 19. Juni 1715 zu Paris, mussten unter Ludwig XIV., weil sie zur reformierten Kirche übergetreten waren, auf längere Zeit nach England flüchten, wo sie dann auch die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel und Salpeter verbreiteten.

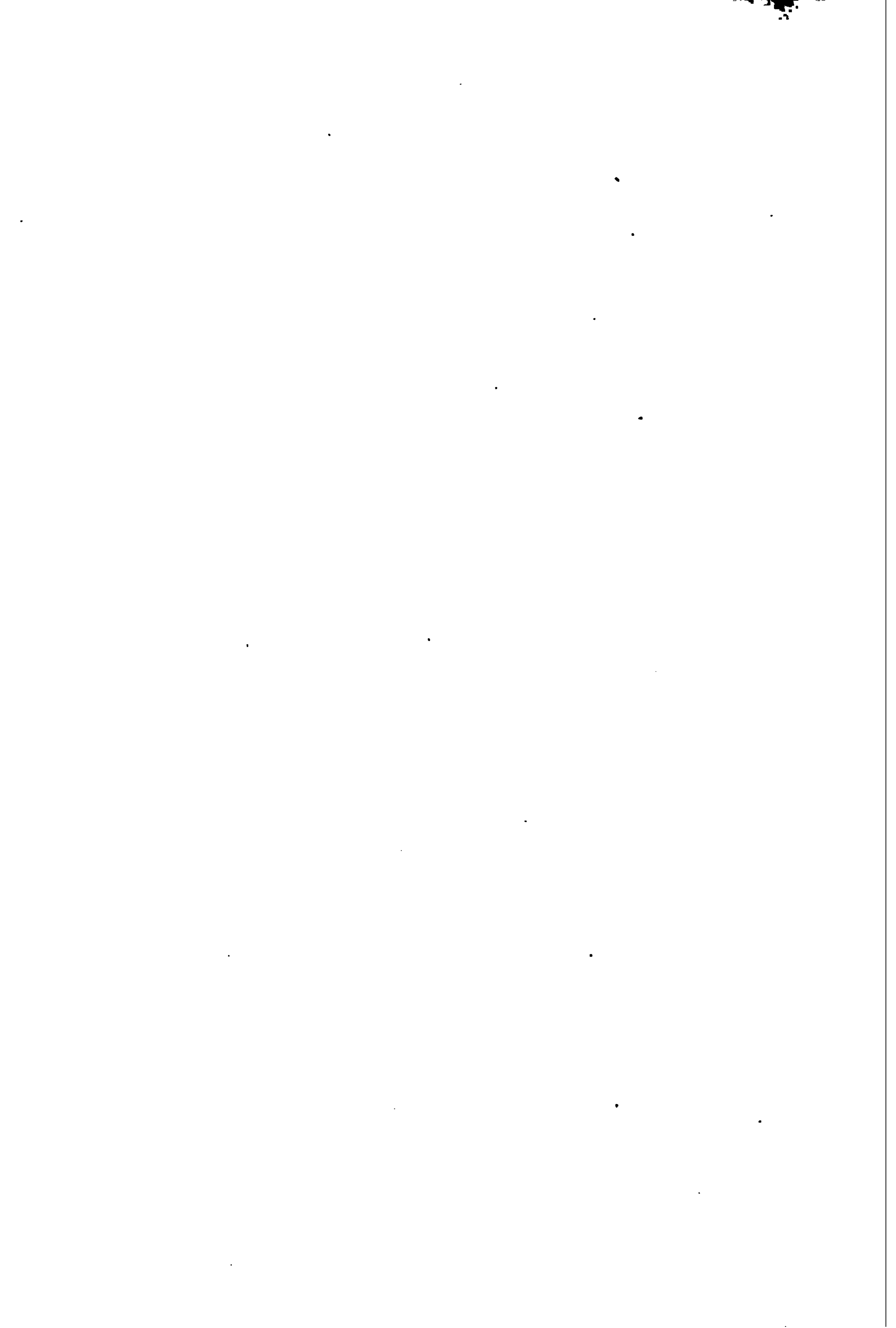
Erkl. 1520. Dr. *Ward* fabrizierte die Schwefelsäure in der Weise, dass er ein ca. 200 Liter haltendes Glasgefäss mit etwas Wasser versah, in dasselbe einen Steinguttopf setzte, darin von Zeit zu Zeit in einem eisernen Löffel ein Gemisch von Schwefel und Salpeter verbrannte und zwar zur Verhinderung des Entweichens der Dämpfe unter guter Bedeckung des Gefässes. Die so dargestellte Schwefelsäure kostete per Kilogr. nur 6 Frcs., während sonst der Preis pro Kilogr. 32 Frcs. betragen hatte. Dr. *Ward* wird auch als der erste genannt, der sich für diese Methode 1758 ein Patent erworben haben soll. Da die Schwefelsäure in England zuerst fabrikmässig dargestellt und in den Handel gebracht worden ist, so führt dieselbe auch noch heute den Namen „englische Schwefelsäure".

Erkl. 1521. Nach andern Angaben soll von *Roebuck* die erste Bleikammer zur Darstellung von Schwefelsäure in Birmingham 1774 konstruiert worden sein.

Erkl. 1522. Die fabrikmässige Darstellung der Schwefelsäure aus Eisenvitriol hat 1755 *Joh. Christ. Bernhard* beschrieben.

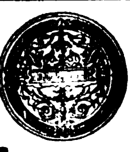
Erkl. 1523. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure wurde von *Lavoisier* 1777 zuerst gezeigt, indem er sie in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerlegte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



526. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 483. — Seite 561—576. Mit 1 Figur.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 483. — Seite 561—576. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen **Kapiteln** angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, **welche** der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

6). Ueber das Schwefelheptoxyd im allgemeinen.

Formel = S_2O_7. Molekulargewicht = 176.

Frage 570. Was ist von dem Schwefelheptoxyd bemerkenswert?

Antwort. Das Schwefelheptoxyd (S_2O_7) wurde 1878 von *Berthelot* bei der Einwirkung eines starken elektrischen Stroms auf ein vollkommen trockenes Gemisch von Schwefeldioxyd (SO_2) oder Schwefeltrioxyd (SO_3) und Sauerstoff (O) in Form öliger Tropfen erhalten:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{4\,SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2} = \underset{\text{Schwefelheptoxyd}}{2\,S_2O_7}$$

$$\underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{4\,SO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Schwefelheptoxyd}}{2\,S_2O_7}$$

Das Schwefelheptoxyd erstarrt bei 0° kristallinisch und zwar zuweilen in zolllangen, durchsichtigen und farblosen Nadeln, raucht an der Luft sehr stark und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne sich zu zersetzen.

Bei einer Temperatur von 0° oder in Schwefelsäure gelöst[1]) hält sich das Schwefelheptoxyd circa 14 Tage unverändert und zersetzt sich erst dann freiwillig, während es beim Erhitzen sofort wie folgt zerfällt:

$$\underset{\text{Schwefelheptoxyd}}{2\,S_2O_7} = \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{4\,SO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Mit Wasser bildet das Schwefelheptoxyd unter Ausscheidung von Sauerstoff Schwefelsäurehydrat:

$$\underset{\text{Schwefelheptoxyd}}{2\,S_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,H_2SO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 1524.

Erkl. 1524. Das Schwefelheptoxyd, welches sich wie eine lose Verbindung von Schwefeltrioxyd und Sauerstoff verhält, findet sich nach *Berthelot* auch in konzentrierter Schwefelsäure, die der Elektrolyse unterworfen war. Die Verbindung hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

7). Ueber die hydroschweflige oder monothionige Säure im allgemeinen.

Formel = H_2SO_2. Molekulargewicht = 66.

Frage 571. Was kann man von der hydroschwefligen Säure im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Die hydroschweflige Säure[1]) (H_2SO_2), welche man als eine Verbindung des Radikals Thionyl (SO) mit Wasserstoff und Hydroxyl = $SO\langle{}^{H}_{OH}$ betrach-

[1]) Siehe Erkl. 1525.

Erkl. 1525. Die hydroschweflige Säure (H_2SO_2) führt unter andern noch die Bezeichnungen „hydromonothionige Säure“ und „unterschweflige Säure“.

Erkl. 1526. Bereits 1789 fand *Berthelot*, dass Eisen, und 1798 *Foucroy* und *Vauquelin*, dass Zink und Zinn sich in wässeriger schwefliger Säure ohne Gasentwickelung auflösen, während auch schon *Schönbein* beobachtet hatte, dass die auf solche Weise erhaltene gelbbraune Lösung stark reduzierende Eigenschaften besitzt, und dass eine Indigolösung und Lackmustinktur entfärbende, ebenfalls gelbbraune Flüssigkeit zu Anfang der Elektrolyse von sog. schwefliger Säure entsteht. Die Natur der hydroschwefligen Säure wurde aber erst 1869 von *Schützenberger* durch eine grosse Reihe von Untersuchungen festgestellt.

Erkl. 1527. Das hydroschwefligsaure Natrium ($NaHSO_2$) lässt sich ziemlich rein durch Reduktion von saurem schwefligsaurem Natrium ($NaHSO_3$) mittels Zink darstellen:

Bringt man nämlich zu einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium eine reichliche Menge von Zinkspänen und lässt dann diese Mischung bei Luftabschluss und Abkühlung circa 1/2 Stunde stehen, so löst sich das Zink teilweise und zwar ohne Wasserstoffentwickelung und nach einiger Zeit scheidet sich schwefligsaures Natrium und schwefligsaures Zink miteinander vereinigt als Zinkdoppelsalz aus, während das gebildete hydroschwefligsaure Natrium in Lösung bleibt:

$$3\,NaHSO_3 + Zn = \underbrace{ZnSO_3 + Na_2SO_3}_{Na_2Zn(SO_3)_2} + NaHSO_2 + H_2O$$

Saures schwefligsaures Natrium; Zink; Schwefligsaures Zink; Schwefligsaures Natrium; (zusammen: $Na_2Zn(SO_3)_2$ Schwefligsaures Zink-Natrium); Hydroschwefligsaures Natrium; Wasser

Giesst man nun 1/2 Liter von der über der Kristallmasse stehenden Flüssigkeit in eine 2 Liter haltende und zu 3/4 mit starkem Alkohol gefüllte Flasche und lässt dieselbe gut verschlossen längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich der Rest des noch in der Lösung enthaltenen schwefligsauren Zink-Natriums zum grössten Teil aus. Werden nun mit der erhaltenen alkoholischen Lösung Flaschen vollständig gefüllt, hermetisch verschlossen und dann mit etwas Eis umgeben an einen kühlen Ort hingestellt, so erstarrt nach Verlauf weniger Stunden der Inhalt der Flaschen zu einer filzähnlichen und farblosen Kristallmasse von hydroschwefligsaurem Natrium ($NaHSO_2$), welche möglichst rasch in

ten kann, ist nur als wässerige Lösung bekannt. Lässt man nämlich sog. schweflige Säure, d. i. eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd, auf Eisen oder Zink einwirken, so entsteht eine dunkler gefärbte und energisch reduzierend wirkende Flüssigkeit, welche neben schwefligsaurem Salz das Reduktionsprodukt der schwefligen Säure, d. i. sog. hydroschweflige Säure enthält:

$$Zn + 2\,SO_2 + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2$$

Zink; Schwefeldioxyd; Wasser; Schwefligsaures Zink; Hydroschweflige Säure

Da aber die Auflösung der Metalle in sog. schwefliger Säure, d. i. H_2SO_3 oder $SO_2 + H_2O$, ohne Entwickelung von Wasserstoff stattfindet [1], so ist anzunehmen, dass letzterer in statu nascendi schweflige Säure reduziert, mithin der chemische Prozess in zwei Reaktionen verläuft:

a). $H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + H_2$

Schweflige Säure; Zink; Schwefligsaures Zink; Wasserstoff

b). $H_2SO_3 + H_2 = H_2O + H_2SO_2$

Schweflige Säure; Wasserstoff; Wasser; Hydroschweflige Säure

Die hydroschweflige Säure (H_2SO_2) ist als eine gelbrote Lösung bekannt, welche organische Farbstoffe schneller als schweflige Säure bleicht, stark oxydierend wirkt, den blauen Indigofarbstoff sehr leicht entfärbt, aus Metallsalzen die Metalle scheidet und an der Luft unter Entfärbung sehr rasch und zwar in dithionige Säure. bezw. in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zerfällt:

$$2\,H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O$$

Hydroschweflige Säure; Dithionige Säure; Wasser

$$2\,H_2S_2O_3 = 2\,SO_2 + S_2 + 2\,H_2O$$

Dithionige Säure; Schwefeldioxyd; Schwefel; Wasser

Die hydroschweflige Säure ist einbasisch und hat daher ihr Natriumsalz [2] die Zusammensetzung $NaHSO_2$.

---

[1] Siehe Erkl. 1526.
[2] „ „ 1527.

Filtrierpapier abgepresst und dann ohne Anwendung von Wärme im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird, indem sowohl die Lösung als auch das feuchte Salz sich mit der Zeit selbst bei Luftabschluss zersetzen. Aus dem hydroschwefligsauren Natrium kann man auch durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure die freie hydroschweflige Säure als verdünnte Lösung erhalten.

Sowohl die Lösung der hydroschwefligen Säure als auch ihre Salze, die sog. Hydrosulfite, haben bereits, wenn auch nur in beschränktem Masse, Anwendung gefunden und zwar in der Indigofärberei als Reduktionsmittel und in der chemischen Analyse z. B. zur quantitativen Bestimmung des Indigos und zur Feststellung der Menge von in Wasser gelöstem freiem Sauerstoff.

---

8). Ueber die dithionige oder unterschweflige Säure im allgemeinen.

Formel = $H_2S_2O_3$. Molekulargewicht = 114.

Frage 572. Was ist von der dithionigen Säure im allgemeinen anzuführen?

Antwort. Die dithionige Säure [1] ($H_2S_2O_3$) ist weder als solche noch als Anhydrid (S_2O_2), sondern nur in Form von Salzen, den sog. Hyposulfiten oder Thiosulfaten bekannt, indem dieselbe bei dem Versuche, sie aus ihren Verbindungen durch stärkere Säuren abzuscheiden, unter Wasserbildung in Schwefeldioxyd und Schwefel zerfällt [2]:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 4\,HCl = 4\,NaCl + 2\,H_2S_2O_3$$

Unterschwefligsaures Natrium	Chlorwasserstoff	Chlornatrium	Unterschweflige Säure

$$2\,H_2S_2O_3 = 2\,H_2O + 2\,SO_2 + S_2$$

Unterschweflige Säure	Wasser	Schwefeldioxyd	Schwefel

In Verbindung mit Natrium, d. i. als dithionig- oder unterschwefligsaures Natrium oder sog. Natriumthiosulfat, erhält man die dithionige Säure, wenn man:

a). eine konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel kocht, oder

b). in eine Auflösung von Natriumsulfid Schwefeldioxyd leitet:

a). $$2\,Na_2SO_3 + S_2 = 2\,Na_2S_2O_3$$

Schwefligsaures Natrium	Schwefel	Unterschwefligsaures Natrium

Erkl. 1528. Die dithionige Säure ($H_2S_2O_3$) führt unter andern noch die Namen: Hydriumhyposulfit, unterschweflige Hydrosäure, Hydrohyposulfit und Thioschwefelsäure. Letztere Bezeichnung wurde davon abgeleitet, dass man die Thioschwefelsäure $\left(SO_2{<}^{OH}_{SH}\right)$ als Schwefelsäure $\left(SO_2{<}^{OH}_{OH}\right)$ betrachtete, in welcher der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe (OH) durch ein Schwefelatom ersetzt ist.

Erkl. 1529. Wegen dem Auftreten von Schwefeldioxyd und freiem Schwefel bei der Zersetzung von unterschwefligsauren Salzen mittels anderer Säuren hielt man früher die unterschwefligsauren Salze für eine Verbindung von schwefligsaurem Salz mit Schwefel oder geschwefeltes schwefligsaures Salz. *Thomson* und *Gay-Lussac* mutmassten zuerst, dass in den unterschwefligsauren Salzen eine eigentümliche bezw. besondere Säure, die dithionige Säure enthalten sei, was später auch von *Herschel* bestätigt wurde.

---

[1] Siehe Erkl. 1528.
[2] „ „ 1529.

Erkl. 1530. Ueber die dithionig- oder unterschwefligsauren Salze, die sog. Thiosulfate oder Hyposulfite wird im 2. Teile dieses Werkes ausführlicheres gebracht.

b). $4 Na_2S + 6 SO_2 = 4 Na_2S_2O_3 + S_2$
Einfach Schwefelnatrium, Schwefeldioxyd, Unterschwefligsaures Natrium, Schwefel

Nur die Verbindungen der dithionigen Säure, die sog. Hyposulfite oder Thiosulfate, haben eine technische Bedeutung und werden hauptsächlich als Nebenprodukte der Sodafabrikation gewonnen [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1530.

9). Ueber die Dithion- oder Unterschwefelsäure im allgemeinen.

Formel = $H_2S_2O_6$ oder $\begin{matrix} SO_2OH \\ | \\ SO_2OH \end{matrix}$ Molekulargewicht = 162.

Frage 573. Was ist von der Dithionsäure im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Die Dithionsäure ($H_2S_2O_6$) ist nur als Hydrat und in Salzen bekannt. Das ihr entsprechende Anhydrit von der Formel S_2O_5 existiert bis jetzt noch nicht.

Sie bildet sich a) bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in kühlgehaltenem Wasser verteiltem Mangansuperoxyd in Form von dithionsaurem Manganoxydul und wird frei als verdünnte Lösung erhalten [1]), wenn b) zunächst ihre Manganoxydulverbindung mittels Baryumhydrat in dithionsaures Baryum übergeführt und c) letzteres dann mit Schwefelsäure zersetzt wird:

a). $MnO_2 + 2 SO_2 = MnS_2O_6$
Mangansuperoxyd, Schwefeldioxyd, Dithionsaures Manganoxydul

b). $MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$
Dithionsaures Manganoxydul, Baryumhydrat, Dithionsaures Baryum, Manganoxydulhydrat

c). $BaS_2O_6 + H_2SO_4 = H_2S_2O_6 + BaSO_4$
Dithionsaures Baryum, Schwefelsäure, Dithionsäure, Baryumsulfat

Die Dithionsäure lässt sich ohne Anwendung von Wärme im Vacuum (unter

[1]) Siehe Erkl. 1531.

Erkl. 1531. Um sich eine Lösung von freier Dithionsäure oder deren zur Gewinnung anderer Salze erforderlichen Baryumverbindung darzustellen, kann man wie folgt verfahren:

Man verrühre in Wasser aufs feinste gepulvertes Baryumsuperoxyd, leite dann in die Flüssigkeit und zwar unter beständiger Abkühlung derselben so lange Schwefeldioxyd, bis der grösste Teil des suspendierten Mangansuperoxyds gelöst bezw. in dithionsaures Manganoxydul übergeführt ist und filtriere nun den Mangansuperoxydrest ab.

Hierauf versetze man das Filtrat mit soviel Baryumhydrat- oder Schwefelbaryumlösung, dass das erstere anfängt, alkalisch zu reagieren. Es scheidet sich dann Manganoxydulhydrat (siehe nebenstehende Formel b) bezw. Schwefelmangan aus und werden abfiltriert, während dithionsaures Baryum in Lösung geht:

$MnS_2O_6 + BaS = BaS_2O_6 + MnS$
Dithionsaures Mangan, Schwefelbaryum, Dithionsaures Baryum, Schwefelmangan

Dampft man jetzt das Filtrat ein, so erhält man das 2 Molekule Hydratwasser enthaltende dithionsaure Baryum ($BaS_2O_6 + 2 H_2O$) in schönen Kristallen.

100 Teile dieser Kristallmasse werden in Wasser gelöst und dann mit 100 Teilen verdünnter und 29,5 H_2SO_4 (circa 30 Teile konzentrierter, sog. englische Schwefelsäure) enthaltender Schwefelsäure versetzt, und im Falle das eine oder andere noch vorwaltet, durch etwas Schwefelsäure bezw. dithionsaures Baryum ausgeglichen.

Filtriert man nun noch das ausgefällte Baryum-

sulfat ab, so erhält man eine verdünnte, ziemlich **reine** und farblose Lösung von freier Dithionsäure, welche sich über konzentrierter Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe (im **Vacuum**) noch bis zum spezifischen Gewicht von 1,347 unzersetzt entwässern lässt.

der Glocke einer Luftpumpe) über Schwefelsäure bis zu einem spezif. Gewicht von 1,347 konzentrieren und bildet dann eine stark saure, farb- und geruchlose Flüssigkeit. Bei dem Versuch, sie weiter zu entwässern, sowie selbst in verdünnter Lösung beim Erwärmen, zerfällt die Dithionsäure in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd:

$$\underset{\text{Dithionsäure}}{H_2S_2O_6} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

Beständiger als die freie Dithionsäure sind die in Wasser sämtlich leicht löslichen Salze derselben, die sog. Dithionate, welche durch Wechselzersetzung des dithionsauren Baryums mit schwefelsauren Salzen erhalten werden, indem sich dieselben erst bei Glühhitze oder bei Einwirkung anderer Säuren in schwefelsaures Salz und Schwefeldioxyd zersetzen:

$$\underset{\text{Dithionsaures Natrium}}{Na_2S_2O_6} = \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

Die Dithionsäure, welche 1819 von *Gay-Lussac* und *Welter* entdeckt wurde, hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

---

10). Ueber die Trithionsäure im allgemeinen.

Formel = $H_2S_3O_6$ oder $\begin{matrix} SO_2OH \\ | \\ S \\ | \\ SO_2OH \end{matrix}$ Molekulargewicht = 194.

Frage 574. Was kann man von der Trithionsäure im allgemeinen erwähnen?

Antwort. Die Trithionsäure ($H_2S_3O_6$) ist nur in wässeriger Lösung als Hydrat und in Salzen bekannt, indem ein Anhydrid von der Formel S_2O_5 bis jetzt noch nicht existiert.

Auch sie lässt sich nur indirekt darstellen, indem man zunächst

a). entweder eine höchstkonzentrierte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium bei einer Temperatur von 50° mit Schwefel digeriert oder

b). bei 30° in eine höchstkonzentrierte Lösung von dithionigsaurem Kalium

Schwefeldioxydgas leitet, so dass sich trithionsaures Kalium bildet [1]) und hierauf letzteres

c). mittels Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt. Es scheidet sich dann Kieselfluorkalium aus und Trithionsäure bleibt in Lösung:

a). $6\,KHSO_3 + S_2 = 2\,K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O$

$6\,KHSO_3$	S_2	$2\,K_2S_3O_6$	$K_2S_2O_3$	$3\,H_2O$
Saures schwefligsaures Kalium	Schwefel	Trithionsaures Kalium	Dithionigsaures Kalium	Wasser

b). $4\,K_2S_2O_3 + 6\,SO_2 = 4\,K_2S_3O_6 + S_2$

$4\,K_2S_2O_3$	$6\,SO_2$	$4\,K_2S_3O_6$	S_2
Dithionigsaures Kalium	Schwefeldioxyd	Trithionsaures Kalium	Schwefel

c). $K_2S_3O_6 + H_2SiFl_6 = K_2SiFl_6 + H_2S_3O_6$

$K_2S_3O_6$	H_2SiFl_6	K_2SiFl_6	$H_2S_3O_6$
Trithionsaures Kalium	Kieselfluorwasserstoffsäure	Kieselfluorkalium	Trithionsäure

Die Trithionsäure ($H_2S_3O_6$) ist farb- und geruchlos, schmeckt sauer und zugleich etwas bitterlich, ist noch unbeständiger als Dithionsäure. Sie zersetzt sich allmählich trotz Anwendung von Kälte beim Versuche sie zu konzentrieren, jedoch besonders schnell beim Erwärmen unter Ausscheidung von Schwefel in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd:

$$2\,H_2S_3O_6 = 2\,H_2SO_4 + 2\,SO_2 + S_2$$

$2\,H_2S_3O_6$	$2\,H_2SO_4$	$2\,SO_2$	S_2
Trithionsäure	Schwefelsäure	Schwefeldioxyd	Schwefel

Sowohl die Trithionsäure als auch ihre Salze haben bis jetzt eine besondere technische Bedeutung noch nicht gefunden. Die Existenz der Trithionsäure wurde 1842 von *Langlois* entdeckt [2]).

Erkl. 1532. Nach *Spring* bildet sich auch trithionsaures Kalium bei der Einwirkung sowohl von Schwefelmonochlorid als von Schwefeldichlorid auf neutrales schwefligsaures Kalium:

$$4\,K_2SO_3 + 2\,S_2Cl_2 = 2\,K_2S_3O_6 + 4\,KCl + S_2$$

$4\,K_2SO_3$	$2\,S_2Cl_2$	$2\,K_2S_3O_6$	$4\,KCl$	S_2
Neutrales schwefligsaures Kalium	Schwefelmonochlorid	Trithionsaures Kalium	Chlorkalium	Schwefel

$$2\,K_2SO_3 + SCl_2 = K_2S_3O_6 + 2\,KCl$$

$2\,K_2SO_3$	SCl_2	$K_2S_3O_6$	$2\,KCl$
Neutrales schwefligsaures Kalium	Schwefeldichlorid	Trithionsaures Kalium	Chlorkalium

Erkl. 1533. *Langlois* war, als er eine Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium bei 50 bis 60° mit Schwefel digeriert hatte, anfangs der Meinung, dass das neuentstandene Salz dithionigsaures Kalium sei und die beim Zersetzen desselben mittels Ueberchlorsäure (siehe Erkl. 1534) freigemachte und bei niederer Temperatur unzersetzt gebliebene Säure eine haltbarere Lösung von dithioniger Säure wäre. Erst später erkannte *Langlois*, dass sowohl das auf diese Weise erhaltene Salz wie auch dessen Säure ganz neue Körper sind.

Erkl. 1534. Die Methode der Zersetzung des trithionsauren Kaliums in schwerlösliches überchlorsaures Kalium und freie Trithionsäure mittels Ueberchlorsäure:

$$K_2S_3O_6 + 2\,HClO_4 = 2\,KClO_4 + H_2S_3O_6$$

$K_2S_3O_6$	$2\,HClO_4$	$2\,KClO_4$	$H_2S_3O_6$
Trithionsaures Kalium	Ueberchlorsäure	Ueberchlorsaures Kalium	Trithionsäure

rührt von *Langlois* her, während die Anwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure von *Kessler* eingeführt worden ist.

[1]) Siehe Erkl. 1532.
[2]) „ „ 1533.

11). Ueber die Tetrathionsäure im allgemeinen.

Formel = $H_2S_4O_6$ oder $\begin{matrix} S-SO_2-OH \\ | \\ S-SO_2-OH \end{matrix}$ Molekulargewicht = 226.

Frage 575. Wodurch charakterisiert sich die Tetrathionsäure im allgemeinen?

Antwort. Die Tetrathionsäure ($H_2S_4O_6$) ist sowohl als wässerige Lösung wie auch in Salzen bekannt. Auch von dieser Säure gibt es kein Anhydrid, sondern nur das Hydrat. Sie lässt sich ebenfalls nicht direkt frei sondern nur in Form von Salzen darstellen, aus welchen sie sich durch stärkere Säuren abscheiden lässt.

Sättigt man nämlich eine konzentrierte Lösung von dithionigsaurem Baryum mit Jod, so bildet sich Jodbaryum und tetrathionsaures Baryum, von welchen letzteres beim Eindampfen leicht auskristallisiert, während das erstere in Lösung bleibt:

$$2BaS_2O_3 + J_2 = BaJ_2 + BaS_4O_6$$

$2BaS_2O_3$	J_2	BaJ_2	BaS_4O_6
Dithionigsaures Baryum	Jod	Jodbaryum	Tetrathionsaures Baryum

Zersetzt man nun eine gesättigte Lösung des tetrathionsauren Baryums mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, so fällt Baryumsulfat aus und freie Tetrathionsäure geht in Lösung[1]):

$$BaS_4O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2S_4O_6$$

BaS_4O_6	H_2SO_4	$BaSO_4$	$H_2S_4O_6$
Tetrathionsaures Baryum	Schwefelsäure	Baryumsulfat	Tetrathionsäure

Die Tetrathionsäure ($H_2S_4O_6$) ist beständiger als ihre Salze. Ihre verdünnte Lösung lässt sich schon unter Anwendung von Wärme (auf dem Wasserbad) und dann über Schwefelsäure im Vacuum ohne zersetzt zu werden, stark konzentrieren. Sie ist farb- und geruchlos, schmeckt intensiv sauer, lässt sich verdünnt bis zum Kochen erhitzen, zerfällt aber in konzentriertem Zustand sehr leicht:

$$H_2S_4O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + S_2$$

$H_2S_4O_6$	H_2SO_4	SO_2	S_2
Tetrathionsäure	Schwefelsäure	Schwefeldioxyd	Schwefel

[1]) Siehe Erkl. 1535.

Erkl. 1535. Zur Darstellung von Tetrathionsäure eignet sich noch ganz besonders das tetrathionsaure Blei (PbS_4O_6, siehe Erkl. 1536). Zersetzt man nämlich eine Lösung des letzteren mit Schwefelsäure, so fällt schwefelsaures Blei aus und Tetrathionsäure geht in Lösung:

$$PbS_4O_6 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2S_4O_6$$

PbS_4O_6	H_2SO_4	$PbSO_4$	$H_2S_4O_6$
Tetrathionsaures Blei	Schwefelsäure	Schwefelsaures Blei	Tetrathionsäure

Erkl. 1536. Das tetrathionsaure Blei, welches ein leichtlösliches Salz ist, wird erhalten, wenn man statt dithonigsaurem Natrium (siehe Erkl. 1537) dithionigsaures Blei mit Jod behandelt oder dithionigsaures Blei und Bleisuperoxyd in Wasser suspendiert und dann allmählich Schwefelsäure hinzufügt:

$$2PbS_2O_3 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

$2PbS_2O_3$	PbO_2	$2H_2SO_4$	PbS_4O_6	$2PbSO_4$	$2H_2O$
Dithionigsaures Blei	Bleisuperoxyd	Schwefelsäure	Tetrathionsäure	Schwefelsaures Blei	Wasser

Erkl. 1537. Geleitet durch die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Jod auf schweflige Säure (siehe Erkl. 1051) oder auf schwefligsaures Salz ausser Jodwasserstoffsäure Schwefelsäure bezw. schwefelsaures Salz gebildet wird:

$$Na_2SO_3 + H_2O + J_2 = Na_2SO_4 + 2HJ$$

Na_2SO_3	H_2O	J_2	Na_2SO_4	$2HJ$
Schwefligsaures Natrium	Wasser	Jod	Schwefelsaures Natrium	Jodwasserstoffsäure

versuchten *Fordos* und *Gélis* auch die dithionige Säure in ihren Salzen durch Jod in Schwefelsäure umzuwandeln. Als sie aber dithionigsaures Baryum mit Wasser und Jod zusammenbrachten, entstand kein Baryumsulfatniederschlag. Aber auch bei dem Eintragen von Jod in eine Lösung von dithionigsaurem Natrium fand keine Bildung von schwefelsaurem Natrium statt. Die Lösungen blieben bei Verwendung eines Jodüberschusses stets farblos und neu-

tral reagierend und enthielten Jodbaryum bezw. Jodnatrium. Hieraus war nun zu schliessen, dass sich, indem eine Jodbaryum- bezw. Jodnatriumbildung stattgefunden hatte, auch eine sauerstoffreichere Säure oder ein Salz derselben gebildet habe:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

Dithionigsaures Natrium — Jod — Tetrathionsaures Natrium — Jodnatrium

was sich auch bei einer genauen Untersuchung bestätigte.

wird jedoch von kalter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nicht verändert, während sich die Lösungen ihrer Salze beim Erwärmen schon vor dem Sieden unter Abscheidung von Schwefel in trithionsaure Verbindungen verwandeln:

$$2\,Na_2S_4O_6 = 2\,Na_2S_3O_6 + S_2$$

Tetrathionsaures Natrium — Trithionsaures Natrium — Schwefel

Die Tetrathionsäure und ihre Salze, welche von *Fordos* und *Gélis* 1843 entdeckt wurden[1]), haben eine technische Verwendung bis jetzt noch nicht gefunden.

[1]) Siehe Erkl. 1537.

12). Ueber die Pentathionsäure im allgemeinen.

Formel = $H_2S_5O_6$ oder $\begin{matrix} S-SO_2-OH \\ | \\ S \\ | \\ S-SO_2-OH \end{matrix}$ Molekulargewicht = 258.

Frage 576. Was ist über die Pentathionsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Pentathionsäure ($H_2S_5O_6$), von welcher ebenfalls kein Anhydrid existiert, ist als Hydrat und als Salz und zwar nur in Lösungen bekannt.

Sie entsteht unter Abscheidung von Schwefel, wenn in Gegenwart von Wasser Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff aufeinander wirken[1]):

$$10\,H_2S + 10\,SO_2 = 2\,H_2S_5O_6 + 8\,H_2O + 5\,S_2$$

Schwefelwasserstoff — Schwefeldioxyd — Pentathionsäure — Wasser — Schwefel

Die Pentathionsäure ist farb- und geruchlos, schmeckt bitterlich sauer, lässt sich auf dem Wasserbad bis zu einem spezif. Gewicht von 1,25—1,3 und im Vacuum bei 22° bis zum spezif. Gewicht von 1,6 ohne eine Zersetzung zu erleiden, konzentrieren[2]).

Sie ist als Hydrat eine sehr beständige Säure, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufbewahren,

Erkl. 1538. Um Pentathionsäure in reichlicher Menge zu erhalten, kann man wie folgt verfahren:

Man leite unter einem guten Abzug in einen engen, hohen und mit Wasser gefüllten Glascylinder, welcher fortwährend durch Eiswasser kühl gehalten wird, längere Zeit und gleichzeitig Schwefeldioxyd- und Schwefelwasserstoffgas, unterbreche dann die Zufuhr von Schwefeldioxyd, lasse also zuletzt einige Augenblicke nur noch Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit passieren. Man erhält dann eine von ausgeschiedenem Schwefel getrübte und durch Filtrieren nicht klar zu machende konzentrierte Lösung von Pentathionsäure. Um letztere zu klären und gleichzeitig auch von der geringen Menge entstandener Schwefelsäure zu befreien, versetze man nun die Flüssigkeit noch mit einem kleinen Quantum frischgefällten kohlensauren Baryums und schüttele gehörig durch. Das sich bildende schwefelsaure Baryum reisst dann den in der Flüssigkeit suspendierten feinen Schwefel mit nieder, so dass sich jetzt die Pentathionsäure klar absetzen und filtrieren lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1538.
[2]) „ „ 1539.

Erkl. 1539. Eine Pentathionsäurelösung enthält nach *Kessler*:

Bei einem spezif. Gewicht von	=	Pentathionsäure	+	Wasser
1,2334	=	32,1	+	67,9
1,3196	=	41,8	+	58,2
1,4735	=	56,0	+	44,0
1,5062	=	59,6	+	40,4

Erkl. 1540. In neuerer Zeit bestreitet *W. Spring*, dass eine Pentathionsäure überhaupt existiere. Es soll nämlich nach den von ihm angestellten genauen Analysen anstatt Pentathionsäure stets Tetrathionsäure entstehen.

Erkl. 1541. Dass bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd, Wasser und Schwefelwasserstoff aufeinander eine Säure entstehe, wurde schon früher von *Dalton* und *Thomson* beobachtet. Ersterer hielt aber den sich milchig ausscheidenden Schwefel für eine Säure und nannte ihn Schwefeloxyd, während letzterer in der so erhaltenen sauren Flüssigkeit schwefligsauren Schwefelwasserstoff vermutete.

zerfällt aber, wenn konzentriert, sehr rasch beim Erhitzen:

$$2\,H_2S_5O_6 = H_2SO_4 + 4\,SO_2 + H_2S + 2\,S_2$$

Pentathionsäure = Schwefelsäure + Schwefeldioxyd + Schwefelwasserstoff + Schwefel

Von Basen wird die Pentathionsäure sehr leicht in Tetrathionsäure[1]) übergeführt und ist ihre Zersetzbarkeit in den Salzen so gross, dass reines pentathionsaures Salz in fester Form noch nicht dargestellt werden konnte.

Die Pentathionsäure wurde 1845 von *Wackenroder* und *Ludwig* entdeckt[2]) und hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1540.
[2]) „ „ 1541.

13). Ueber die Pyro- oder Dischwefelsäure und über die rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl.

a). Ueber die Pyro- oder Dischwefelsäure im allgemeinen.

Formel = $H_2S_2O_7$. Molekulargewicht = 178.

Frage 577. Was ist von der Pyroschwefelsäure hervorzuheben?

Antwort. Kühlt man sog. rauchende Schwefelsäure auf 0° ab, so scheiden sich grosse farblose Kristalle aus, welche aus Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) bestehen.

Die Pyroschwefelsäure wird aber auch erhalten[1]):

a). wenn 1 Molekul Schwefeltrioxyd (SO_3) mit 1 Molekul Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) vereinigt, oder

b). wenn 2 Molekulen Schwefelsäuremonohydrat 1 Molekul Wasser entzogen wird[2]):

a). $$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$
Schwefelsäure + Schwefeltrioxyd = Pyroschwefelsäure

b). $$2\,H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7$$
Schwefelsäure − Wasser = Pyroschwefelsäure

[1]) Siehe Erkl. 1542.
[2]) „ „ 1543.

Erkl. 1542. Die Pyroschwefelsäure wird auch erhalten, wenn man Chlorsulfosäure auf Schwefelsäuremonohydrat einwirken lässt:

$$H_2SO_4 + HSO_3Cl = H_2S_2O_7 + HCl$$
Schwefelsäure + Chlorsulfosäure = Pyroschwefelsäure + Chlorwasserstoff

Erkl. 1543. Die Pyro- oder Dischwefelsäure ($H_2S_2O_7$) kann man sich aus 2 Molekulen Schwefelsäure entstanden denken, in welchen je eine Hydroxylgruppe = 2OH durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind:

$$\begin{matrix} SO_2\begin{matrix} O-H \\ O-H \end{matrix} \\ SO_2\begin{matrix} O-H \\ O-H \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2\langle OH \\ \quad O \\ SO_2\langle OH \end{matrix} + H_2O$$

Schwefelsäure = Pyroschwefelsäure + Wasser

Die Pyroschwefelsäure schmeckt ätzend, sauer und wirkt giftig. Sie schmilzt bei 35°, raucht und zerfliesst an feuchter Luft, ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht beim Erwärmen in Schwefelsäure und leicht flüchtiges Schwefeltrioxyd:

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

Pyroschwefelsäure, Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd

und bildet mit Wasser gewöhnliche Schwefelsäure:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2\,H_2SO_4$$

Pyroschwefelsäure, Wasser, Schwefelsäure

Beständiger als die freie Säure sind ihre durch Entwässern der sauren schwefelsauren Salze mittels Erwärmens erhaltenen Salze, die sog. Pyrosulfate [1]), indem sich dieselben in Wasser zum Teil unzersetzt lösen und erst bei starkem Erhitzen zerfallen [2]).

Die reine Pyroschwefelsäure [3]) findet eine technische Verwertung nicht und hat nur ein wissenschaftliches Interesse [4]).

[1]) Siehe Erkl. 1544.
[2]) „ „ 1545.
[3]) „ „ 1546.
[4]) „ „ 1547.

Erkl. 1544. Pyrosulfate lassen sich auch erhalten, indem man schwefelsaure Salze (Sulfate) in rauchender Schwefelsäure löst und dann wieder auskristallisieren lässt.

Erkl. 1545. Ein beständiges Pyrosulfat, welches sich in Wasser unzersetzt löst, ist das pyroschwefelsaure Natrium ($Na_2S_2O_7$, siehe Erkl. 1466), während die Verbindung KHS_2O_7, d. i. saures pyroschwefelsaures Kalium wiederum eine sehr leicht zersetzbare Verbindung der Pyroschwefelsäure ist.

Erkl. 1546. Die Pyro- oder Dischwefelsäure führt auch noch die Bezeichnung „Doppelschwefelsäure“.

Erkl. 1547. Eine noch überschüssiges Schwefelsäurehydrat enthaltende Pyroschwefelsäure wird in neuerer Zeit als „kristallisierte Dischwefelsäure“ in den Handel gebracht. Dieselbe wird durch Vermischen von nach dem *Winkler*schen Verfahren (siehe Erkl. 1466) gewonnenen Schwefeltrioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und dient in vielen Fällen hauptsächlich als Ersatz des sog. rauchenden Nordhäuser Vitriolöls.

---

b). Ueber die rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl im allgemeinen.

Frage 578. Wie wird die rauchende Schwefelsäure erhalten?

Antwort. Vermischt man gleiche Moleküle Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure mit einander, so entsteht Pyroschwefelsäure. Wird aber das Schwefeltrioxyd mit mehr Schwefelsäure zusammengebracht, so löst sich die gebildete Pyroschwefelsäure im Schwefelsäureüberschuss zu sog. rauchender Schwefelsäure [1]) auf.

Die rauchende Schwefelsäure wird daher in der Weise erhalten, dass man einfach Schwefeltrioxyd entwickelt und dasselbe in überschüssige Schwefelsäure leitet.

[1]) Siehe Erkl. 1548.

Erkl. 1548. Die rauchende Schwefelsäure führt in fremden Sprachen unter andern die folgenden Bezeichnungen: latein. = Acidum sulfuricum fumans, Oleum vitrioli fumans, etc.; englisch = Oil of Vitriol; französ. = Acide sulfurique fumant de Nordhausen, Acide sulfurique de Saxe ou d'Allemagne, etc.

Frage 579. Wie wird die rauchende Schwefelsäure fabrikmässig gewonnen?

Antwort. Die rauchende Schwefelsäure, welche früher fast nur am Harz dargestellt und dann von Nordhausen aus in den Handel gebracht worden ist, wird jetzt hauptsächlich in Böhmen und zwar in der Gegend von Pilsen [1]) aus dem dort in grosser Menge vorkommenden und 16—17 % fein zerteiltes und daher leicht oxydierbares Eisensulfid enthaltenden sogen. Vitriolschiefer wie folgt gewonnen:

Man lässt zunächst den zerkleinerten Schiefer ca. 3 Jahre auf Halden [2]) liegen, so dass in demselben das Schwefeleisen durch den Atmosphärsauerstoff unter vollständiger Verwitterung des Schiefers zu schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenvitriol oxydiert wird [3]).

Alsdann laugt man die Haldenmasse aus und dampft die erhaltene Eisenvitriollösung ein und zwar vorerst in gemauerten Pfannen, bei welchen das Feuer darüber hinwegschlägt (oberschlägige Feuerung), und hierauf in von unten geheizten Eisenkesseln.

Die dann erhaltene eingedickte Masse erstarrt beim Erkalten zu wasserhaltigem, gelbgrün gefärbtem sog. „Rohstein" und enthält infolge bereits eingetretener Oxydation schwefelsaures Eisenoxyd:

$$4\,FeSO_4 + 2\,H_2O + O_2 =$$

Schwefelsaures Eisenoxydul — Wasser — Sauerstoff

$$2\,Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$$

Schwefelsaures Eisenoxyd ($^2/_3$ gesättigtes)

Dieser sogen. Rohstein wird nun in Flammenöfen unter Zutritt von atmosphärischer Luft stark erhitzt, so dass sich zunächst das noch vorhandene schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd von der Formel $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$ und dann unter weiterer Entwässerung die Gesamtmasse desselben in basisch schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt [4]):

---

[1]) Siehe Erkl. 1549.
[2]) „ „ 1550.
[3]) „ „ 1551.
[4]) „ „ 1552.

Erkl. 1549. Die früher fast ausschliesslich am Harz bestandenen Vitriolbrennereien sind dort schon längst vollständig eingestellt. Die gegenwärtig im Handel befindliche rauchende Schwefelsäure stammt zum grössten Teil aus Böhmen, wo sie hauptsächlich auf den *Starke*schen Werken bei Bras und Kasnau und zu Bykoo und Davidsthal dargestellt wird. Die Produktion an rauchender Schwefelsäure betrug dort im Jahre 1871 bereits 3000000 Kilogramm.

Erkl. 1550. Unter einer „Halde" versteht man bei Berg- und Hüttenwerken grosse, im Freien aufgeschüttete (gestürzte) Haufen von Erzen oder taubem Gestein etc.

Erkl. 1551. Die Oxydation des in dem Vitriolschiefer enthaltenen Eisendisulfids (FeS_2) durch den Luftsauerstoff und die atmosphärischen Niederschläge vollzieht sich entsprechend der Gleichung:

$$2\,FeS_2 + 7\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4$$

Eisendisulfid — Sauerstoff — Wasser — Schwefelsaures Eisenoxydul — Schwefelsäure

Von der sich hierbei bildenden freien Schwefelsäure wirkt dann wieder

a). ein Teil zersetzend auf Eisendisulfid unter Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul,
b). ein Teil zersetzend auf Thon unter Bildung von Aluminiumsulfat, und
c). ein Teil oxydierend auf schwefelsaures Eisenoxydul:

a). $$2\,FeS_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,FeSO_4 + 2\,H_2S + S_2$$

Eisendisulfid — Schwefelsäure — Schwefelsaures Eisenoxydul — Schwefelwasserstoff — Schwefel

b). $$Al_2Si_2O_7 + 3\,H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2\,SiO_2 + 3\,H_2O$$

Aluminiumsilikat — Schwefelsäure — Aluminiumsulfat — Kieselsäureanhydrid — Wasser

c). $$4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + O_2 = 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

Schwefelsaures Eisenoxydul — Schwefelsäure — Sauerstoff — Schwefelsaures Eisenoxyd — Wasser

Für den Fall das Aluminiumsulfat nicht in Alaun übergeführt und auskristallisiert, sondern in der Eisensalzlösung belassen wird, liefert es ebenso wie auch das schwefelsaure Eisenoxyd von der Formel $Fe(SO_4)_3$ beim Erhitzen Schwefeltrioxyd:

$$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3\,SO_3$$
Aluminiumsulfat — Aluminiumoxyd — Schwefeltrioxyd

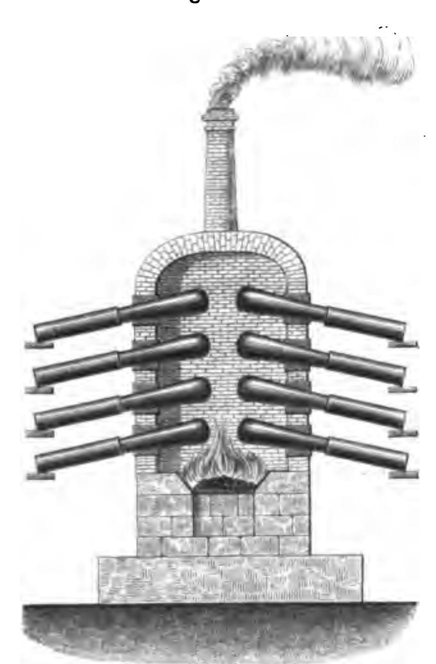
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3$$
Schwefelsaures Eisenoxyd — Eisenoxyd — Schwefeltrioxyd

Erkl. 1552. Eine möglichst ausreichende Oxydation und Kalcination des „Rohsteins" ist notwendig, indem beim Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul die Hälfte der verbundenen Schwefelsäure als Schwefeldioxyd entweicht und daher für die Bildung von rauchender Schwefelsäure verloren geht, während bei einem zu grossen Wassergehalt des Vitriolsteins die vorgelegte Schwefelsäure sich soweit verdünnt, dass das Schwefeltrioxyd sofort in Hydrat übergeführt wird, so dass eine Pyroschwefelsäure nicht zustande kommen kann:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$
Schwefelsaures Eisenoxydul — Eisenoxyd — Schwefeltrioxyd — Schwefeldioxyd

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
Schwefeltrioxyd — Wasser — Schwefelsäure

Figur 332.



Erkl. 1553. Bei einer Vitriolölproduktion von 3000000 Kilogramm beträgt die erhaltene Menge von Caput mortuum circa 1250000 Kilogramm.

$$Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 = H_2O + Fe_2(SO_4)_2O$$
Schwefelsaures Eisenoxyd ($^2/_3$ gesättigtes) — Wasser — Basisch schwefelsaures Eisenoxyd

Die nun auf diese Weise erhaltene gelblich weisse Masse, d. i. der „kalcinierte Vitriolstein", wird in den sogen. Oleumhütten in Stückchen zerschlagen und in Mengen von 750—1250 g in kleine feuerfeste Thonretorten gebracht, dann, wie in der Fig. 332 dargestellt ist, in 4 Reihen von je 35 Stück in einem sog. Galeerenofen übereinander gelegt und allmählich bis zur Weissglut erhitzt. Sobald jetzt die Temperatur hoch genug gestiegen ist, was nach 4—5 Stunden in der Regel der Fall ist, fängt der Vitriolstein an, sich in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd zu zersetzen:

$$Fe_2(SO_4)_2O = Fe_2O_3 + 2\,SO_3$$
Basisch schwefelsaures Eisenoxyd — Eisenoxyd — Schwefeltrioxyd

Zeigen sich jetzt die ersten dicken Nebel von entweichendem Schwefeltrioxyd, so werden den Retorten kleine Thonvorlagen vorgelegt, welche zur Absorption des Schwefeltrioxyds je mit 250—350 g Schwefelsäure gefüllt sind. Nach 24 bis 36 Stunden, nachdem die Temperatur Weissglut erreicht hat, ist der Vitriolstein soweit erschöpft, dass er durch eine neue Füllung ersetzt werden muss.

Die vorgelegte Schwefelsäure wird als genügend stark mit Schwefeltrioxyd gesättigt bezw. als in ausreichend starke, rauchende Schwefelsäure übergeführt betrachtet, wenn in dieselbe 2 bis 3 Destillationen geleitet worden sind.

Das so erhaltene Vitriolöl, welches gewöhnlich 45 bis 50 % des angewendeten Salzes beträgt, wird in Steinkrügen gefüllt in den Handel gebracht, während der aus unreinem Eisenoxyd bestehende Rückstand[1]) unter dem Namen Colcothar, Caput mortuum (Totenkopf), Englischrot, Pariserrot, Nordhäuserrot etc. als Poliermittel oder Anstrichfarbe u. s. w. Verwendung findet.

[1]) Siehe Erkl. 1553.

Frage 580. Was ist über die Eigenschaften und die Verwertung der rauchenden Schwefelsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die rauchende Schwefelsäure, welche nur eine Auflösung von Pyroschwefelsäure bezw. Schwefeltrioxyd in gewöhnlicher Schwefelsäure darstellt [1]), bildet eine dicke, ölartige, meist von verkohlten Staubteilchen und anderen organischen Stoffen braun gefärbte Flüssigkeit von 1,85 bis 1,945 spezif. Gewicht. Sie schmeckt intensiv sauer, wirkt scharf ätzend und daher äusserst giftig und raucht stark an der Luft, indem sich dann fortwährend Schwefeltrioxyd verflüchtigt.

In Wasser löst sich die rauchende Schwefelsäure unter zischendem Geräusch mit grosser Wärmeentwickelung zu gewöhnlicher Schwefelsäure bezw. Hydraten derselben. Die rauchende Schwefelsäure löst doppelt so viel Indigofarbstoff als die gewöhnliche. Sie wird daher zum grössten Teil zur Darstellung des Indigkarmins und auch in der Teerfarbenfabrikation zur Bildung der Sulfosäuren etc. benützt [2]), während sie im übrigen wie die konzentrierte Schwefelsäure und wie die Pyroschwefelsäure auch in den Laboratorien u. s. w. vielfach verwendet wird.

Erkl. 1554. Der Zeitpunkt der Entdeckung des rauchenden Vitriolöls steht eigentlich der Entdeckung der gewöhnlichen Schwefelsäure voran, indem die zuerst erzielte Schwefelsäure eine Mischung von Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure war, die man erst später als rauchendes Vitriolöl von der gewöhnlichen Schwefelsäure unterschied.

Erkl. 1555. In neuerer Zeit wird für manche Zwecke eine kristallisierte rauchende Schwefelsäure bezw. Pyroschwefelsäure als Ersatz des sog. Nordhäuser Vitriolöls in den Handel gebracht (siehe Erkl. 1547).

[1]) Siehe Erkl. 1554.
[2]) „ „ 1555.

27). Ueber die chemischen Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Halogenen, die sog. Oxyhaloide des Schwefels.

Frage 581. Was ist über die Oxyhaloide des Schwefels im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Oxyhaloide des Schwefels [1]), von welchen bis jetzt meist nur die Chlorverbindungen bekannt sind, unterscheiden sich im wesentlichen darin von einander, dass bei einem Teil, nämlich im Thionyldichlorür ($SOCl_2$) das Schwefelatom vierwertig auftritt bezw. mit 4 Valenzen vereinigt, und bei einem anderen Teil, nämlich mehreren Verbindungen

Erkl. 1556. Substituiert man in den Sauerstoff- oder Oxysäuren eine oder mehrere Hydroxylgruppen durch ein oder mehrere einwertige Elemente oder Atomgruppen, so entsteht eine neue Klasse sehr interessanter Körper, nämlich sog. Derivate dieser Körper (siehe Erkl. 1557). Werden nun die Hydroxylgruppen durch Halogene ersetzt, so erhält man die Chloride, Bromide und Jodide, bezw. die Chlor-, Brom- und Jodderivate der Säuren. Die Oxy-

[1]) Siehe Erkl. 1556.

haloide des Schwefels kann man daher auch „Haloide der Schwefeloxysäuren“ nennen.

Erkl. 1557. Das Wort „Derivat“ = der Abkömmling kommt von dem latein. derivatum = das Abgeleitete. Wenn nämlich in einer Verbindung ein oder mehrere Atome oder Atomgruppen durch ein oder mehrere Atome anderer Elemente oder eine andere Atomgruppe ersetzt werden, ohne dass eine gewisse Atomgruppe der ursprünglichen Verbindung, d. i. das sog. Radikal derselben, zerlegt oder verändert wird, so nennt man den so erhaltenen neuen Körper oder das Substitutionsprodukt ein Derivat oder Abkömmling jener Verbindung. Die Bezeichnung „Derivat“ deutet also an, dass der Körper seine direkte Ableitung oder Abkunft von einem andern Körper gewissermassen noch erkennen lässt.

des Radikals Sulfuryl (SO_2) das Schwefelatom sechswertig verbunden ist.

Dem Wasser gegenüber sind jedoch alle Oxyhaloide und besonders sämtliche Oxychlorüre gleich sehr unbeständig, indem sie sich mit diesem in die betreffenden Wasserstoffhaloide bezw. in Chlorwasserstoff und die Hydrate der entsprechenden Schwefeloxyde zersetzen.

---

a). Ueber das Thionyldichlorür oder Chlorthionyl im allgemeinen.

Formel = $SOCl_2$. Molekulargewicht = 119.

Frage 582. Wodurch charakterisiert sich das Thionyldichlorür im allgemeinen?

Erkl. 1558. Das Thionyldichlorür ($SOCl_2$) wird häufig auch noch: chlorschweflige Säure, Schwefelacisuperchlorür, Schwefligsäurechloraldehyd, Thionylchlorür und Thionylchlorid genannt.

Erkl. 1559. Da von einer zweibasischen Säure in der Regel auch zwei verschiedene Salze existieren (primäre und sekundäre oder neutrale und saure Salze), so ist auch von der schwefligen Säure $SO<^{OH}_{OH}$ die Existenz zweier Chlorderivate möglich, nämlich eines Thionylmonochlorürs von der Formel $SO\left\{^{OH}_{Cl}\right.$ und eines Thionyldichlorürs von der Formel $SO\left\{^{Cl}_{Cl}\right.$. Das erste Chlorid der schwefligen Säure scheint aber nicht existenzfähig zu sein, da es bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnte.

Erkl. 1560. Um Thionyldichlorür aus Phosphorpentachlorid und Schwefeldioxyd darzustellen, verfährt man am besten wie folgt:

Man bringe ca. 100—200 Gramm trockenes, reines Phosphorpentachlorid in eine mit Rückflusskühler (siehe Erkl. 1113) versehene tubulierte Retorte und leite dann durch den Tubulus derselben so lange trockenes Schwefeldioxydgas, bis das Phosphorpentachlorid sich bei wiederholtem Umschütteln unter Wärmeentwickelung verflüssigt hat. Gegen das Ende der Reaktion, wo die Temperatur anfängt zu sinken, unterstütze man den Prozess durch gelindes Erhitzen, höre aber

Antwort. Das Thionyldichlorür [1] ($SOCl_2$) kann als ein Derivat der schwefligen Säure (H_2SO_3 oder $SO\left\{^{OH}_{OH}\right.$) betrachtet werden, in welcher die beiden mit dem Säureradikal Thionyl (SO) verbundenen Hydroxylgruppen (OH) je durch ein Chloratom ersetzt sind [2]:

Schweflige Säure = $SO\left\{^{OH}_{OH}\right.$, Thionyldichlorür = $SO\left\{^{Cl}_{Cl}\right.$

Man erhält unter anderem das Thionyldichlorür, wenn man:

a). auf trockenes Phosphorpentachlorid (PCl_5) Schwefeldioxydgas [SO_2] [3],

b). auf Schwefeltetrachlorid (SCl_4) Schwefeltrioxyd [SO_3] [4], oder

c). auf Schwefel (S) Chlormonoxyd (Cl_2O) einwirken lässt [5] und dann das gebildete Thionyldichlorür durch fraktionierte Destillation von den übrigen Reaktionsprodukten trennt [6]:

a). PCl_5 +	SO_2	= $POCl_3$ +	$SOCl_2$
Phosphorpentachlorid	Schwefeldioxyd	Phosphoroxytrichlorür	Thionyldichlorür

---

[1]) Siehe Erkl. 1558.
[2]) „ „ 1559.
[3]) „ „ 1560.
[4]) „ „ 1562.
[5]) „ „ 1563.
[6]) „ „ 1564.

mit der Schwefeldioxydzuleitung auf, sobald der ganze Retorteninhalt vollständig geschmolzen ist. Es entsteht dann unter gegenseitigem Austausch von 2 Chloratomen gegen 1 Sauerstoffatom Phosphoroxytrichlorür und Thionyldichlorür. Unterwirft man nun dieses Gemisch der wiederholten fraktionierten Destillation und fängt hierbei stets nur den bis 80° übergehenden Teil auf, so erhält man ca. 50 % des gebildeten Thionyldichlorürs in reinem Zustand, indem das Phosphoroxytrichlorür erst bei 110° siedet (siehe Erkl. 1561).

Erkl. 1561. Das Thionyldichlorür wurde aus Phosphorpentachlorid und Schwefeldioxyd zuerst von *Persez* und *Bloch* und dann von *Kremers* dargestellt aber nicht erkannt, indem sie die ganze so erhaltene Flüssigkeit für eine einzige Verbindung hielten, die sie „schwefligsaures Phosphorsuperchlorid" [$PCl_5(SO_2)$] nannten. Erst *H. Schiff* bewies, dass diese Flüssigkeit ein Gemisch von Phosphoroxytrichlorür und Thionyldichlorür sei, während *Carius* später das Thionyldichlorür genauer untersuchte.

Erkl. 1562. Aus Schwefeltetrachlorid und Schwefeltrioxyd stellt man das Thionyldichlorür dar, indem man in einem Kölbchen Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) auf 9 bis 10° abkühlt, dann einige Zeit zunächst trockenes Chlor einleitet, so dass Schwefeltetrachlorid (SCl_4) entsteht und hierauf in letzteres Schwefeltrioxyd destilliert. Da aber von überschüssigem Schwefeltrioxyd stets etwas Thionyldichlorür in Pyroschwefelsäurechlorid, welches jedoch erst bei 145° siedet, übergeführt wird, so muss das Thionyldichlorür von diesem durch Destillation getrennt werden.

Erkl. 1563. Die direkte Addition von Chlormonoxyd und Schwefel zu Thionyldichlorür vollzieht sich am gefahrlosesten, wenn man das Chlormonoxyd in eine auf — 12° abgekühlte Lösung von Schwefel in Schwefelmonochlorid oder Schwefelkohlenstoff leitet, indem sich sonst die Reaktion zuweilen unter Explosion vollzieht.

Erkl. 1564. Das Thionyldichlorür bildet sich unter anderem auch, wenn man Phosphorpentachlorid auf schwefligsaure Salze wirken lässt:

$$2Na_2SO_3 + PCl_5 = NaCl + 2SOCl_2 + Na_3PO_4$$

$2Na_2SO_3$	PCl_5	$NaCl$	$2SOCl_2$	Na_3PO_4
Schwefligsaures Natrium (neutral.)	Phosphorpentachlorid	Chlornatrium	Thionyldichlorür	Phosphorsaures Natrium (neutral.)

Erkl. 1565. Ein dem Thionyldichlorür entsprechendes Bromür und Jodür etc. ist noch nicht bekannt. Es scheint vielmehr, dass diese Derivate der schwefligen Säure nicht existenzfähig sind, indem man bei den Versuchen ihrer Darstellung, stets nur die Zersetzungsprodukte der hypothetischen Verbindungen erhalten hat.

b). $SCl_4 + SO_3 = SO_2 + Cl_2 + SOCl_2$

SCl_4	SO_3	SO_2	Cl_2	$SOCl_2$
Schwefeltetrachlorid	Schwefeltrioxyd	Schwefeldioxyd	Chlor	Thionyldichlorür

c). $S_2 + 2Cl_2O = 2SOCl_2$

S_2	$2Cl_2O$	$2SOCl_2$
Schwefel	Chlormonoxyd	Thionyldichlorür

Das Thionyldichlorür bildet eine farblose, erstickend riechende und giftig wirkende Flüssigkeit von 1,675 spezif. Gewicht bei 0°. Es siedet bei 78°, bricht das Licht stark und raucht an feuchter Luft, indem es sich mit Wasser sehr leicht in Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd zersetzt:

$$SOCl_2 + H_2O = 2HCl + SO_2$$

$SOCl_2$	H_2O	$2HCl$	SO_2
Thionyldichlorür	Wasser	Chlorwasserstoff	Schwefeldioxyd

Eine technische Nutzanwendung hat das Thionyldichlorür bis jetzt noch nicht gefunden, es besitzt daher nur eine wissenschaftliche Bedeutung [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1565.

b). Ueber das Sulfurylchlorürhydrat oder die Chlorsulfosäure im allgemeinen.

Formel = HSO_3Cl oder $SO_2\{^{OH}_{Cl}$. Molekulargewicht = 116,5.

Frage 583. Was kann man im wesentlichen von dem Sulfurylchlorürhydrat erwähnen?

Antwort. Lässt man trockenen Chlorwasserstoff auf Schwefeltrioxyd einwirken, so verbinden sich dieselben unter starker Wärmeentwickelung direkt miteinander zu Sulfurylchlorürhydrat [1]):

$$SO_2O + HCl = SO_2\{^{OH}_{Cl}$$

Schwefeltrioxyd, Chlorwasserstoff, Sulfurylchlorürhydrat

Das Sulfurylchlorürhydrat bildet sich unter anderem aber auch wenn man:

a). Phosphoroxytrichlorür oder

b). Phosphortrichlorür auf konzentrierte Schwefelsäure wirken lässt, oder wenn man:

c). Phosphorpentoxyd in einem Strom von Chlorwasserstoff mit stark konzentrierter Schwefelsäure destilliert:

a). $$2SO_2\{^{OH}_{OH} + POCl_3 = HPO_3 + HCl + 2SO_2\{^{OH}_{Cl}$$

Schwefelsäure, Phosphoroxytrichlorür, Metaphosphorsäure, Chlorwasserstoff, Sulfurylchlorürhydrat

b). $$2SO_2\{^{OH}_{OH} + PCl_3 = SO_2 + HPO_3 + 2HCl + SO_2\{^{OH}_{Cl}$$

Schwefelsäure, Phosphortrichlorür, Schwefeldioxyd, Metaphosphorsäure, Chlorwasserstoff, Sulfurylchlorürhydrat

c). $$SO_2\{^{OH}_{OH} + P_2O_5 + HCl = 2HPO_3 + SO_2\{^{OH}_{Cl}$$

Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorwasserstoff, Metaphosphorsäure, Sulfurylchlorürhydrat

Man kann daher diese Verbindung erhalten, indem man in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte 7 Teile Phosphoroxytrichlorür [2]) mit 10 Teilen

Erkl. 1566. Das Sulfurylchlorürhydrat(HSO_3Cl) führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Chlorsulfonsäure, Chlorwasserstoffschwefelsäure, chlorwasserstoffschweflige Säure, Monochlorschwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin, Schwefelsäureoxychlorid, Sulfurylhydroxychlorid, Sulfurylhydroxylchlorid und Sulfuryloxychlorid etc.

Erkl. 1567. Bei der Darstellung von Sulfurylchlorürhydrat kann man auf die Schwefelsäure statt Phosphoroxytrichlorür mit Vorteil Phosphorpentachlorid einwirken lassen, indem dann auch bei der Bildung von Phosphoroxytrichlorür bereits Sulfurylchlorürhydrat entsteht und der ganze Prozess sich in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen vollzieht:

1). $$H_2SO_4 + PCl_5 = HSO_3Cl + HCl + POCl_3$$

Schwefelsäure, Phosphorpentachlorür, Sulfurylchlorürhydrat, Chlorwasserstoff, Phosphoroxytrichlorür

2). $$2H_2SO_4 + POCl_3 = 2HSO_3Cl + HPO_3 + HCl$$

Schwefelsäure, Phosphoroxytrichlorür, Sulfurylchlorürhydrat, Metaphosphorsäure, Chlorwasserstoff

Fasst man dann beide Reaktionen zusammen, so findet man, dass 1 Molekul Phosphorpentachlorür 3 Molekule Schwefelsäure zersetzt:

$$PCl_5 + 3H_2SO_4 = 3HSO_3Cl + HPO_3 + 2HCl$$

Phosphorpentachlorür, Schwefelsäure, Sulfurylchlorürhydrat, Metaphosphorsäure, Chlorwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 1566.
[2]) „ „ 1567.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

b). Ueber das Sulfurylchlorürhydrat oder die Chlorsulfosäure im allgemeinen.

Formel = HSO_3Cl oder $SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$. Molekulargewicht = 116,5.

Frage 583. Was kann man im wesentlichen von dem Sulfurylchlorürhydrat erwähnen?

Antwort. Lässt man trockenen Chlorwasserstoff auf Schwefeltrioxyd einwirken, so verbinden sich dieselben unter starker Wärmeentwickelung direkt miteinander zu Sulfurylchlorürhydrat [1]):

$$SO_2O + HCl = SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$
Schwefeltrioxyd — Chlorwasserstoff — Sulfurylchlorürhydrat

Das Sulfurylchlorürhydrat bildet sich unter anderem aber auch wenn man:
a). Phosphoroxytrichlorür oder
b). Phosphortrichlorür auf konzentrierte Schwefelsäure wirken lässt, oder wenn man:
c). Phosphorpentoxyd in einem Strom von Chlorwasserstoff mit stark konzentrierter Schwefelsäure destilliert:

a). $$2\,SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + POCl_3 = HPO_3 + HCl + 2\,SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$
Schwefelsäure — Phosphoroxytrichlorür — Metaphosphorsäure — Chlorwasserstoff — Sulfurylchlorürhydrat

b). $$2\,SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + PCl_3 = SO_2 + HPO_3 + 2\,HCl + SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$
Schwefelsäure — Phosphortrichlorür — Schwefeldioxyd — Metaphosphorsäure — Chlorwasserstoff — Sulfurylchlorürhydrat

c). $$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + P_2O_5 + HCl = 2\,HPO_3 + SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$
Schwefelsäure — Phosphorpentoxyd — Chlorwasserstoff — Metaphosphorsäure — Sulfurylchlorürhydrat

Man kann daher diese Verbindung erhalten, indem man in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte 7 Teile Phosphoroxytrichlorür [2]) mit 10 Teilen

Erkl. 1566. Das Sulfurylchlorürhydrat (HSO_3Cl) führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: Chlorsulfonsäure, Chlorwasserstoffschwefelsäure, chlorwasserstoffschweflige Säure, Monochlorschwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin, Schwefelsäureoxychlorid, Sulfurylhydroxychlorid, Sulfurylhydroxylchlorid und Sulfuryloxychlorid etc.

Erkl. 1567. Bei der Darstellung von Sulfurylchlorürhydrat kann man auf die Schwefelsäure statt Phosphoroxytrichlorür mit Vorteil Phosphorpentachlorid einwirken lassen, indem dann auch bei der Bildung von Phosphoroxytrichlorür bereits Sulfurylchlorürhydrat entsteht und der ganze Prozess sich in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen vollzieht:

1). $$H_2SO_4 + PCl_5 = HSO_3Cl + HCl + POCl_3$$
Schwefelsäure — Phosphorpentachlorür — Sulfurylchlorürhydrat — Chlorwasserstoff — Phosphoroxytrichlorür

2). $$2\,H_2SO_4 + POCl_3 = 2\,HSO_3Cl + HPO_3 + HCl$$
Schwefelsäure — Phosphoroxytrichlorür — Sulfurylchlorürhydrat — Metaphosphorsäure — Chlorwasserstoff

Fasst man dann beide Reaktionen zusammen, so findet man, dass 1 Molekul Phosphorpentachlorür 3 Molekule Schwefelsäure zersetzt:

$$PCl_5 + 3\,H_2SO_4 = 3\,HSO_3Cl + HPO_3 + 2\,HCl$$
Phosphorpentachlorür — Schwefelsäure — Sulfurylchlorürhydrat — Metaphosphorsäure — Chlorwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 1566.
[2]) „ „ 1567.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen und dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

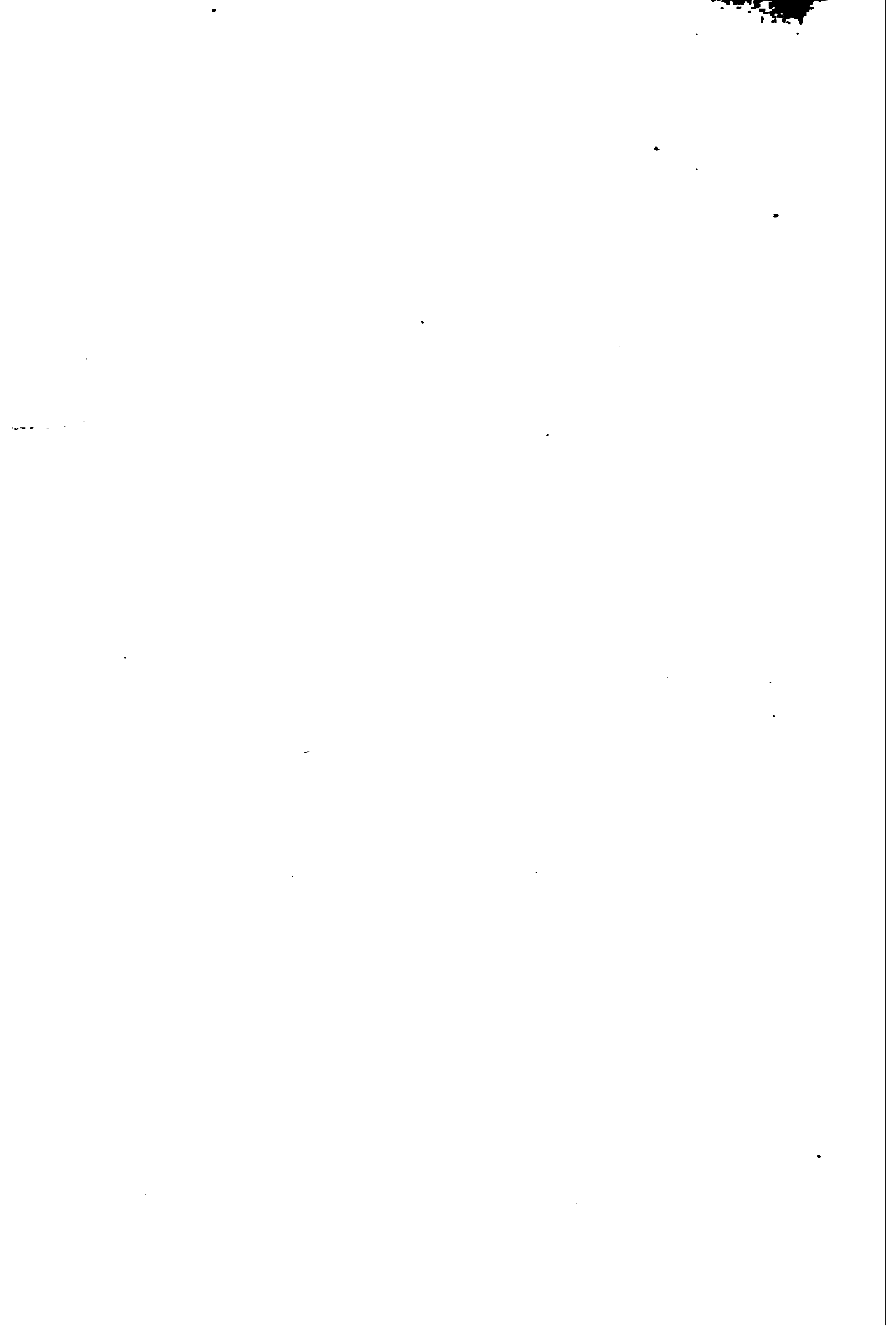
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

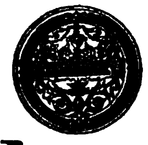
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



527. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 526. — Seite 577—592. Mit 2 Figuren.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 526. — Seite 577—592. Mit 2 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der **wichtigsten** und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc.,** so dass die **Lösung** jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der **Hefte** erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen **Kapiteln** angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, **welche** der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die **Hand** des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur **Ausgabe.**

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

stark konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt und hierauf das entstandene Sulfurylchlorürhydrat von den übrigen Reaktionsprodukten abdestilliert und dann wiederholt rektifiziert.

Das Sulfurylchlorürhydrat bildet eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende und stechend scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 18° ein spezif. Gewicht von 1,776 hat und bei 158,4° siedet.

Vom Wasser wird das Sulfurylchlorürhydrat mit Heftigkeit zersetzt und verursachen schon einzelne Tropfen desselben im Wasser ein explosionsartiges Geräusch:

$$HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

Sulfurylchlorürhydrat — Wasser — Schwefelsäure — Chlorwasserstoff

Mit Phosphorpentachlorid bildet das Sulfurylchlorürhydrat Disulfuryloxydichlorür:

$$2\,HSO_3Cl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 + 2\,HCl$$

Sulfurylchlorürhydrat — Phosphorpentachlorid — Disulfuryloxydichlorür — Phosphoroxytrichlorür — Chlorwasserstoff

Das Sulfurylchlorürhydrat wurde erst in neuerer Zeit entdeckt und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1568.

Erkl. 1568. Von den Halogenderivaten der **Schwefelsäure** sind nur die der Dihydroxylschwefelsäure $SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ entsprechenden beiden **Chloride** bekannt:

$$SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} \quad \text{und} \quad SO_2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

Sulfurylchlorürhydrat — Sulfuryldichlorür

Chloride der übrigen Hydrate des Schwefeltrioxyds (siehe Erkl. 1508) existieren bis jetzt noch **nicht**, d. h. wenn man davon absieht, dass die Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) auch als Hydrat des Schwefeltrioxyds ($2SO_3 + H_2O$) aufgefasst werden kann. — (Siehe Antw. der Frage 587.)

c). Ueber das Sulfuryldichlorür oder Sulfurylchlorid im allgemeinen.

Formel $= SO_2Cl_2$ oder $SO_2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ Molekulargewicht $= 135$.

Frage 584. Was ist von dem Sulfuryldichlorür im allgemeinen erwähnenswert?

Antwort. Werden gleiche Volumen Chlor und Schwefeldioxyd in trockenem Zustand intensivem Sonnenlicht ausgesetzt, so vereinigen sich dieselben direkt zu Sulfuryldichlorür [1]):

$$Cl_2 + SO_2 = SO_2Cl_2$$

Chlor — Schwefeldioxyd — Sulfuryldichlorür

[1]) Siehe Erkl. 1569.

Erkl. 1569. Das Sulfuryldichlorür (SO_2Cl_2) führt unter anderen noch die Bezeichnungen: Chlorschwefelsäure, Schwefelbisacisuperchlorid, Schwefelsäurechlorid und Sulfuryldichlorid.

Erkl. 1570a. Die Methode der Bildung von Sulfuryldichlorür ohne Anwendung von direktem Sonnenlicht, durch Leiten von Schwefeldioxyd-

und Chlorgas in wasserfreie Essigsäure rührt von *Melsens* her (siehe Erkl. 1570 b).

Erkl. 1570 b. Professor *L. H. F. Melsens* in Brüssel ist am 11. Juli 1814 in Löwen geboren.

Erkl. 1571. Eine sehr bequeme und ergiebige Methode der Sulfuryldichlorürdarstellung ist folgende:

Man leite in einen stets kühl gehaltenen Glaskolben, welcher grobgepulverten und locker aufgeschütteten Kampfer enthält, bis zu dessen Verflüssigung Schwefeldioxydgas. Hierauf lasse man in die entstandene Flüssigkeit einen kräftigen Chlorstrom eintreten. Letzterer wird dann unter Bildung von Sulfuryldichlorür begierig verschluckt. Hat dieses aufgehört, so leite man wieder bis zur Sättigung Schwefeldioxydgas ein und fahre mit der abwechselnden Zuführung von Chlor und Schwefeldioxyd so lange fort, bis sich etwa die doppelte Menge des Kampfers an Sulfuryldichlorür gebildet hat. Ist letzteres der Fall, so lasse man unter Fortsetzung der Abkühlung das Chlor- und Schwefeldioxydgas gleichzeitig in den Glaskolben einströmen. Es werden dann von der Flüssigkeit diese Gase unter Bildung von Sulfuryldichlorür in grosser Menge absorbiert. Mit der Gaszufuhr höre man auf, wenn die 100fache Menge des Kampfers an Sulfuryldichlorür entstanden ist. Destilliert man jetzt die Flüssigkeit bei 77°, so geht das Sulfuryldichlorür über, während der wieder ausgeschiedene Kampfer zurückbleibt. Man erhält so ein durch Spuren von Kampfer etwas verunreinigtes Produkt.

Erkl. 1572. *Williamson* hatte zuerst beobachtet, dass sich bei der Destillation von Sulfurylchlorürhydrat fortwährend Sulfuryldichlorür abspaltet, während *A. Keil* zuerst wahrgenommen hatte, dass dieses in grösserem Massstabe eintritt, wenn das Sulfurylchlorürhydrat in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt wird. Dass diese Zersetzung bei 170 bis 180° sich in 12 bis 14 Stunden vollzieht, hat *P. Behrend* entdeckt.

Erkl. 1573. Das Sulfuryldichlorür wurde von *Regnault* entdeckt, indem er ein Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd in grossen Ballons dem direkten Sonnenlicht aussetzte.

Diese Reaktion vollzieht sich aber noch leichter und ohne Einwirkung von direktem Sonnenlicht, wenn man das Chlor- und Schwefeldioxydgas in konzentrierte Essigsäure, d. i. sog. Eisessig, leitet [1]). Man muss aber dann das gebildete Sulfuryldichlorür von der gleichzeitig entstandenen Chloressigsäure durch fraktionierte Destillation trennen.

Das Sulfuryldichlorür wird aber auch leicht erhalten [2]), wenn man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Sulfurylchlorürhydrat 10 bis 14 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt und dann die Spaltungsprodukte durch Destillation trennt [3]):

$$2\,HSO_3Cl = H_2SO_4 + SO_2Cl_2$$

Sulfurylchlorürhydrat — Schwefelsäure — Sulfuryldichlorür

Das Sulfuryldichlorür (SO_2Cl_2) ist eine farblose, scharf riechende, an feuchter Luft schwach rauchende und leicht bewegliche Flüssigkeit. Es hat bei 20° ein spezif. Gewicht von 1,659, siedet zwischen 70 und 77° und zersetzt sich a) mit wenig Wasser in Sulfurylchlorürhydrat und Chlorwasserstoff und b) mit mehr Wasser in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff:

a). $$SO_2Cl_2 + H_2O = HSO_3Cl + HCl$$

Sulfuryldichlorür — Wasser — Sulfurylchlorürhydrat — Chlorwasserstoff

b). $$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl$$

Sulfuryldichlorür — Wasser — Schwefelsäure — Chlorwasserstoff

Das Sulfuryldichlorür zeigt eine grosse Reaktionsfähigkeit, so dass es in neuerer Zeit der Gegenstand vielfacher Versuche gewesen ist, hat aber eine technische Verwertung noch nicht gefunden [4]).

[1]) Siehe Erkl. 1570a.
[2]) „ „ 1571.
[3]) Siehe Erkl. 1572.
[4]) „ „ 1573.

d). Ueber die Brom-, Jod- und Fluorderivate der Schwefelsäure im allgemeinen.

Frage 585. Was ist über die Existenz der Brom-, Jod- und Fluorderivate der Schwefelsäure im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Brom-, Jod- und Fluorderivate der Schwefelsäure sind mit Bestimmtheit bis jetzt noch nicht darge-

Erkl. 1574. Das Schwefeltrioxyd absorbiert zwar Bromwasserstoff und zerfliesst zu einer roten Flüssigkeit, allein ein Bromderivat der Schwefelsäure entsteht dabei nicht, sondern nur Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Wasser, etwas Bromschwefel und Brom:

$$SO_3 + 2HBr = SO_2 + H_2O + Br_2$$
Schwefeltrioxyd, Bromwasserstoff, Schwefeldioxyd, Wasser, Brom

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$
Wasser, Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure

$$2SO_2 + 8HBr = 4H_2O + S_2Br_2 + 3Br_2$$
Schwefeldioxyd, Bromwasserstoff, Wasser, Bromschwefel, Brom

Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentabromür auf Schwefelsäure bilden sich nur Schwefeldioxyd, Phosphorsäure, Wasser und freies Brom:

$$5H_2SO_4 + 2PBr_5 = 5SO_2 + 2H_3PO_4 + 2H_2O + 5Br_2$$
Schwefelsäure, Phosphorpentabromür, Schwefeldioxyd, Phosphorsäure, Wasser, Brom

Ebenso entsteht aus Schwefeltrioxyd und Bromschwefel unter Ausscheidung von Brom nur Schwefeldioxyd:

$$4SO_3 + S_2Br_2 = 6SO_2 + Br_2$$
Schwefeltrioxyd, Bromschwefel, Schwefeldioxyd, Brom

Erkl. 1575a. Jod und Schwefeldioxyd reagieren auch im direkten Sonnenlicht nicht aufeinander. Die Angabe *Zinnos*, dass er durch Einwirkung von Jodamylum oder von Jod auf wässerige schweflige Säure oder auf eine kalte Lösung des Natriumsalzes derselben ein Jodderivat der Schwefelsäure oder ein Salz desselben erhalten habe, wurde von *Köthe* und *Michaelis* als nicht zutreffend gefunden.

stellt und wie es scheint, auch nicht existenzfähig.

Ein Sulfuryldibromür $[(SO_2)Br_2]$ will *Odling* zwar als eine weisse, feste, kristallinische und sublimierbare Masse erhalten haben, indem er ein Gemisch von Bromdampf und Schwefeldioxyd dem Sonnenlicht aussetzte. Allein andere Chemiker wie *Lestini* und *Melsens* konnten die Verbindung weder auf diesem noch auf einem anderen Wege erzielen [1]).

Auch die von *Michaelis* und *Silvestro Zinno* angestellten Versuche, entsprechende Jodverbindungen darzustellen, blieben erfolglos [2]).

Ebenso blieben die Bemühungen *Gores*, Fluorderivate der Schwefelsäure zu erzielen, resultatlos. Der Fluorwasserstoff wird zwar unter Zischen und starker Wärmeentwickelung sowohl von Schwefeltrioxyd als von Schwefelsäure absorbiert, entweicht aber wieder beim Erhitzen der Lösung unverändert.

[1]) Siehe Erkl. 1574.
[2]) „ „ 1575.

Erkl. 1575b. In neuester Zeit hat *Weber* Versuche über eine der Formel $= S_3O_{14}J_2$ entsprechende Verbindung angestellt.

e). Ueber das Schwefeloxytetrachlorür oder die Chlorunterschwefelsäure im allgemeinen.

Formel $= S_2O_3Cl_4$ oder $SO_2\begin{cases}O-SCl_3\\Cl\end{cases}$. Molekulargewicht $= 254$.

Frage 586. Was kann man von dem Schwefeloxytetrachlorür erwähnen?

Antwort. Wirken Sulfurylchlorürhydrat und Schwefeltetrachlorid in der Kälte auf einander, so entsteht Schwefeloxytetrachlorür und Chlorwasserstoff:

$$SCl_4 + HSO_3Cl = S_2O_3Cl_4 + HCl$$
Schwefeltetrachlorid, Sulfurylchlorürhydrat, Schwefeloxytetrachlorür, Chlorwasserstoff

Dasselbe findet aber auch statt und zwar besonders leicht, wenn man statt Schwefeltetrachlorid Schwefelmonochlorid anwendet und dann in das Gemisch trockenes Chlorgas leitet[1]):

$$S_2Cl_2 + 2HSO_3Cl + 3Cl_2 = 2S_2O_3Cl_4 + 2HCl$$

Schwefelmonochlorid — Sulfurylchlorürhydrat — Chlor — Schwefeloxytetrachlorür — Chlorwasserstoff

Das Schwefeloxytetrachlorür ($S_2O_3Cl_4$) bildet in reinem Zustand eine weisse, kristallinische Masse, welche bei 57° schmilzt, zwischen 57 bis 60° zum Teil in feine Nadeln unzersetzt sublimiert und zum Teil in Disulfuryloxydichlorür, Thionyldichlorür, Schwefeldioxyd und Chlor zerfällt:

$$4S_2O_3Cl_4 = S_2O_5Cl_2 + 5SOCl_2 + SO_2 + 2Cl_2$$

Schwefeloxytetrachlorür — Disulfuryloxydichlorür — Thionyldichlorür — Schwefeldioxyd — Chlor

Es hat einen eigentümlichen scharfen Geruch und greifen seine Dämpfe Nase und Augen heftig an.

Mit Wasser bildet das Schwefeloxytetrachlorür: Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff, und mit Schwefelsäure: Sulfurylchlorürhydrat, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff:

$$S_2O_3Cl_4 + 3H_2O = H_2SO_4 + SO_2 + 4HCl$$

Schwefeloxytetrachlorür — Wasser — Schwefelsäure — Schwefeldioxyd — Chlorwasserstoff

$$S_2O_3Cl_4 + 2H_2SO_4 = 3HSO_3Cl + SO_2 + HCl$$

Schwefeloxytetrachlorür — Schwefelsäure — Sulfurylchlorürhydrat — Schwefeldioxyd — Chlorwasserstoff

Wird Schwefeloxytetrachlorür in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, so verflüssigt sich dasselbe allmählich, indem es in Thionyl- und Sulfuryldichlorür zerfällt:

$$S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2$$

Schwefeloxytetrachlorür — Thionyldichlorür — Sulfuryldichlorür

Erkl. 1576. Um Schwefeloxytetrachlorür darzustellen verfährt man nach *Michaelis* am besten wie folgt:

Man bringt in einen geräumigen Glaskolben 135 Teile Schwefelmonochlorid und 233 Teile Sulfurylchlorürhydrat, hält das Gemisch mittels Schnee und Kochsalz stets auf einer Temperatur von —14 bis —18° und leitet in dasselbe mittels einer unten sehr weiten und daher sich nicht leicht verstopfenden Röhre fortwährend trockenes Chlorgas. Es entweicht dann bald aus der Flüssigkeit ein lebhafter Strom von Chlorwasserstoff und nach einiger Zeit setzt sich zuerst um die Chlorzuleitungsröhre und dann an den Kolbenwänden eine feste Kristallmasse an, welche sich schnell vermehrt, so dass der Kolbeninhalt in kurzer Zeit eine breiige Masse darstellt. Man stösst jetzt mittels eines Glasstabes die sich oben bildende Kruste durch und rührt öfters um, damit die ganze Masse möglichst viel mit dem Chlor in Berührung kommt. Ist der Kolbeninhalt ganz trocken und fest geworden, so entferne man die Kältemischung, setze aber das Chloreinleiten unter öfterem Umschütteln noch weiter fort. Die noch rötliche Farbe der Verbindung verschwindet dann immer mehr infolge der Verflüchtigung des noch vorhandenen Chlorschwefelüberschusses, so dass schliesslich ein beinahe vollkommen weisses Produkt zurückbleibt. Hierauf verdränge man aus dem letzteren durch Einleiten von trockenem Kohlendioxydgas das jetzt noch anhängende Chlor und fülle das Präparat dann schnell in trockene und mit gutschliessenden Glasstopfen versehene Flaschen. Man erhält auf diese Weise 480 Teile oder 95% der berechneten Menge an reinem Schwefeloxytetrachlorür.

Erkl. 1577. *Millon* hat das Schwefeloxytetrachlorür durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Chlorschwefel zuerst dargestellt und als solches erkannt, nachdem diese Verbindung vorher von ihm und von *Marchand* als kristallisierter Chlorschwefel beschrieben war. Die *Millon*sche Methode war aber weder vorteilhaft noch geeignet, ein reines Präparat zu erzielen. Die einfachere und praktischere Darstellungsweise *Michaelis* wurde von diesem erst später aufgefunden

[1]) Siehe Erkl. 1576.

Das Schwefeloxytetrachlorür wurde von *Millon* entdeckt[1]) und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 1577.

f). Ueber das Disulfuryloxydichlorür im allgemeinen.

Formel = $S_2O_5Cl_2$ oder $\begin{matrix} SO_2 - Cl \\ > O \\ SO_2 - Cl \end{matrix}$ Molekulargewicht = 215.

Frage 587. Was kann man hauptsächlich von dem Disulfuryloxydichlorür hervorheben?

Antwort. Das Disulfuryloxydichlorür[1]), d. i. das Chlorid der Di- oder Pyroschwefelsäure, bildet sich in den meisten Fällen wo Schwefeltrioxyd oder Pyroschwefelsäure mit den Chlorverbindungen des Phosphors oder Schwefels in Reaktion gebracht wird.

So entsteht unter anderem das Disulfuryloxydichlorür ($S_2O_5Cl_2$)

a). wenn Schwefeltrioxyd mit Sulfuryldichlorür zusammentrifft und wenn

b). Schwefelmonochlorid auf Schwefeltrioxyd[2]),

c). Phosphorpentachlorür auf Schwefeltrioxyd,

d). Phosphorpentachlorür auf Sulfurylchlorürhydrat einwirken, oder wenn

e). Phosphoroxytrichlorür mit Schwefeltrioxyd in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 160° erhitzt wird:

a). $SO_2Cl_2 + SO_3 = S_2O_5Cl_2$
Sulfuryldichlorür, Schwefeltrioxyd, Disulfuryloxydichlorür

b). $S_2Cl_2 + 5SO_3 = 5SO_2 + S_2O_5Cl_2$
Schwefelmonochlorid, Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd, Disulfuryloxydichlorür

c). $PCl_5 + 2SO_3 = POCl_3 + S_2O_5Cl_2$
Phosphorpentachlorür, Schwefeltrioxyd, Phosphoroxytrichlorür, Disulfuryloxydichlorür

d). $2HSO_3Cl + PCl_5 = POCl_3 + 2HCl + S_2O_5Cl_2$
Sulfurylchlorürhydrat, Phosphorpentachlorür, Phosphoroxytrichlorür, Chlorwasserstoff, Disulfuryloxydichlorür

Erkl. 1578. Das Disulfuryloxydichlorür wird auch noch: Pyroschwefelsäurechlorid, Pyrosulfurylchlorid, Schwefelsäureoxychlorid und Schwefelquinquacisuperchlorid genannt.

Erkl. 1579. Nach der von *H. Rose* gelehrten Darstellungsweise des Disulfuryloxydichlorürs hält man Schwefelmonochlorid durch eine Kältemischung kühl, sättigt es mit Schwefeltrioxyd und reinigt dann schliesslich das Reaktionsprodukt durch Destillation.

[1]) Siehe Erkl. 1578. [2]) Siehe Erkl. 1579.

Erkl. 1580. Von anderen Darstellungsmethoden des Disulfuryloxydichlorürs seien noch folgende kurz erwähnt:

1). Man destilliert geschmolzenes und dann feingepulvertes Chlornatrium (Kochsalz) mit Schwefeltrioxyd und reinigt das erhaltene Produkt durch wiederholte Rektifikation mit neuen Mengen entwässertem und zerstossenem Kochsalz:

$$2NaCl + 4SO_3 = Na_2S_2O_7 + S_2O_5Cl_2$$

Chlornatrium, Schwefeltrioxyd, Pyroschwefelsaures Natrium, Disulfuryloxydichlorür

2). Man lässt nach *Armstrong* und *Schützenberger* Schwefeltrioxyd a) auf Vierfach-Chlorkohlenstoff oder b) auf Chloroform einwirken u. s. w.:

a). $$2SO_3 + CCl_4 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

Schwefeltrioxyd, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Kohlenoxydichlorid, Disulfuryloxydichlorür

b). $$3SO_3 + CHCl_3 = CO + HSO_3Cl + S_2O_5Cl_2$$

Schwefeltrioxyd, Chloroform, Kohlenoxyd, Sulfurylchlorürhydrat, Disulfuryloxydichlorür

e). $$2POCl_3 + 6SO_3 = P_2O_5 + 3S_2O_5Cl_2$$

Phosphoroxytrichlorür, Schwefeltrioxyd, Phospentoxyd, Disulfuryloxydichlorür

Man kann daher das Disulfuryloxydichlorür sehr leicht darstellen, indem man in einen Glaskolben 16 Teile Schwefeltrioxyd und 21 Teile Phosphorpentachlorür oder 8 Teile Sulfurylchlorürhydrat und 7 Teile Phosphorpentachlorür bringt und dann den mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben nur am Halse gelinde erwärmt und schliesslich das gebildete Disulfuryloxydichlorür von dem entstandenen Phosphoroxytrichlorür durch fraktionierte Destillation trennt[1]).

Das Disulfuryloxydichlorür bildet eine farblose, an der Luft rauchende, bei 146° siedende Flüssigkeit, welche bei 18° ein spezif. Gewicht von 1,819 hat.

Es sinkt im Wasser unter und zersetzt sich mit diesem, zum Unterschied von Sulfurylchlorürhydrat, nur allmählich:

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + 2HCl$$

Disulfuryloxydichlorür, Wasser, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff

Eine technische Verwendung findet diese wissenschaftlich interessante Verbindung bis jetzt noch nicht.

[1]) Siehe Erkl. 1580.

28). Ueber die chemischen Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff.

Ueber den Schwefelstickstoff oder das Stickstoffsulfid im allgemeinen.

Formel = S_2N_2. Molekulargewicht = 92.

Frage 588. Was ist von dem Schwefelstickstoff zu erwähnen?

Antwort. Trifft trockenes Ammoniakgas mit Chlorverbindungen des Schwefels[1]) oder mit Thionyldichlorür ($SOCl_2$) zusammen[2]), so finden eine Anzahl verwickelter und bis jetzt noch nicht sicher erklärter Reaktionen statt, bei welchen hauptsächlich Chlorammonium, schweflig-

[1]) Siehe Erkl. 1581.
[2]) „ „ 1582.

Erkl. 1581. Löst man z. B. Schwefeldichlorid (SCl_2) in Schwefelkohlenstoff und leitet dann so lange trockenes Ammoniakgas durch die *Lösung*, bis eine Absorption nicht mehr stattfindet, so scheiden sich freier Schwefel und Chlorammonium aus, und die Lösung enthält Schwefelstickstoff und noch etwas Schwefel. Sieht man von den Zwischenreaktionen ab, so kann man den chemischen Vorgang durch folgende Gleichung andeuten:

$$\underset{\text{Schwefeldichlorid}}{6\,SCl_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{16\,NH_3} = \underset{\text{Chlorammonium}}{12\,NH_4Cl} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Schwefelstickstoff}}{2\,S_2N_2}$$

Erkl. 1582. Besonders kompliziert gestaltet sich der chemische Prozess bei der Bildung des Schwefelstickstoffs durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionyldichlorür. Sieht man auch hierbei von den Zwischenreaktionen ab und nimmt man noch das Auftreten von freiem Stickstoff an, so kann man den Verlauf der Endreaktion wenigstens als der folgenden Gleichung nahekommend auffassen:

$$\underset{\text{Thionyldichlorür}}{15\,SOCl_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{48\,NH_3} = \underset{\text{Chlorammonium}}{30\,NH_4Cl} + \underset{\text{Schwefligsaures Ammonium}}{(NH_4)_2SO_3} +$$

$$\underset{\text{Dithionsaures Ammonium}}{2\,(NH_4)_2S_2O_6} + \underset{\text{Schwefelstickstoff}}{5\,N_2S_2} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2}$$

Erkl. 1583. Der Schwefelstickstoff wurde nicht ganz rein zuerst von *Soubeiran* erhalten. Seine Gewinnung in völlig reinem Zustand durch Behandeln einer Lösung von Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak wurde zuerst von *Fordos* und *Gélis*, durch Zersetzen von Thionyldichlorür mit Ammoniak zuerst von *Michaelis* gelehrt.

saures und polythionigsaures Ammonium und Schwefelstickstoff (S_2N_2) entstehen.

Man erhält daher den Schwefelstickstoff, wenn man Thionyldichlorür mit trockenem Ammoniak sättigt, hierauf die entstandene Salzmasse mit warmem Schwefelkohlenstoff auszieht und die erhaltene dunkelrote Lösung filtriert und langsam verdunstet. Der Schwefelstickstoff scheidet sich dann in Form durchscheinender, orangefarbener Prismen kristallisiert ab.

Der Schwefelstickstoff riecht schwach, reizt jedoch zu Thränen, löst sich nicht in Wasser, nur wenig in Alkohol und Aether und leicht in Schwefelkohlenstoff, wird aber von allen diesen Lösungsmitteln mehr oder weniger rasch zersetzt. Er sublimiert bei 135°, beginnt bei 158° unter Zerfall zu schmelzen und explodiert beim Erhitzen auf 160°, sowie beim Stossen oder Reiben mit ziemlicher Heftigkeit.

Mit Wasser zerfällt der Schwefelstickstoff in Ammoniak, Ammonsalze der dithionigen Säure und der Trithionsäure:

$$\underset{\text{Schwefelstickstoff}}{4\,S_2N_2} + \underset{\text{Wasser}}{15\,H_2O} = \underset{\text{Dithionigsaures Ammonium}}{(NH_4)_2S_2O_3} +$$

$$\underset{\text{Trithionsaures Ammonium}}{2\,(NH_4)_2S_3O_6} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3}$$

und mit Alkalien in Ammoniak und in die Salze der dithionigen und schwefligen Säure:

$$\underset{\text{Schwefelstickstoff}}{2\,S_2N_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6\,KOH} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} +$$

$$\underset{\text{Schwefligsaures Kalium}}{2\,K_2SO_3} + \underset{\text{Dithionigsaures Kalium}}{K_2S_2O_3}$$

Der Schwefelstickstoff hat nur ein wissenschaftliches Interesse, verdient aber wegen seiner grossen Explosibilität bezw. der mit seiner Handhabung und längeren Aufbewahrung verbundenen Gefahr erwähnt zu werden[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1583.

29). Ueber die chemischen Verbindungen der Oxyde des Schwefels mit den Oxyden des Stickstoffs und deren Hydrate, die sog. Nitrosulfonsäuren.

Frage 589. Was ist über die chemischen Verbindungen des Schwefels mit den Oxyden des Stickstoffs im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Oxyde des Schwefels verbinden sich mit den meisten Oxyden des Stickstoffs zu kristallinischen Körpern, welche durch Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure oder Salpetersäure zersetzt werden.

Von diesen Verbindungen der Oxyde des Schwefels mit denen des Stickstoffs existieren auch zum Teil Hydrate, nämlich die sog. Sulfonsäuren, die man sowohl als Nitroderivate der Schwefelsäure wie auch als Sulfoderivate der Salpetersäure betrachten kann.

[1]) Siehe Erkl. 1584.

Erkl. 1584. Von den Verbindungen der Oxyde des Schwefels mit den Oxyden des Stickstoffs und deren Hydrate sind hauptsächlich folgende zu erwähnen:

a). das Nitrosulfonsäureanhydrid $= N_2S_2O_9$
b). die Nitrosulfonsäure $= HNSO_6$
c). das Nitrosulfonchlorür oder Chlorid der Nitrosulfonsäure $= NSO_4Cl$
d). das Oxynitrosulfonsäureanhydrid $= N_2S_2O_{10}$
e). die Oxynitropyroschwefelsäure $= HNS_2O_9$

a). Ueber das Nitrosulfonsäureanhydrid im allgemeinen.

Formel $= N_2S_2O_9$ oder $NO_2—SO_2—O—SO_2—NO_2$. Molekulargewicht = 236.

Frage 590. Was ist hauptsächlich von der Nitrosulfonsäure anzuführen?

Antwort. Sättigt man unter allmählichem Erwärmen bis zum Sieden, Schwefeltrioxyd mit Stickstoffdioxyd, so bildet sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd, Nitrosulfonsäureanhydrid [1]):

$$3SO_3 + 2NO = N_2S_2O_9 + SO_2$$
Schwefeltrioxyd, Stickstoffdioxyd, Nitrosulfonsäureanhydrid, Schwefeldioxyd

Das Nitrosulfonsäureanhydrid bildet harte, farblose Kristalle, schmilzt bei 217° zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei 360° unter Entwickelung gelbroter Dämpfe und ohne merklich zu zerfallen, siedet.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unzersetzt, und in Wasser unter Bildung von Nitrogentrioxyd bezw. Salpetersäure und Stickstoffdioxyd und Schwefelsäure [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1585.
[2]) „ „ 1586.

Erkl. 1585. Das Nitrosulfonsäureanhydrid ($N_2S_2O_9$), welches nur ein wissenschaftliches Interesse hat, wird auch noch „Nitrosulfosäure-“ und „Nitrosylschwefelsäureanhydrid“ genannt. Es wurde zuerst von *De la Provostaye*, *H. Rose* und *v. Brüning* dargestellt.

Erkl. 1586. Die Zersetzung des Nitrosulfonsäureanhydrids durch Wasser erfolgt entsprechend den Gleichungen:

a). $$N_2S_2O_9 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$$
Nitrosulfonsäureanhydrid, Wasser, Schwefelsäure, Stickstofftrioxyd

b). $$3N_2S_2O_9 + 7H_2O = 6H_2SO_4 + 2HNO_3 + 4NO$$
Nitrosulfonsäureanhydrid, Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Stickstoffdioxyd

b). Ueber die Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure im allgemeinen.

Formel = $HSNO_5$ oder $SO_2 <^{OH}_{NO_2}$. Molekulargewicht = 127.

Frage 591. Was ist von der Nitrosulfonsäure hauptsächlich hervorzuheben?

Antwort. Die Nitrosulfonsäure, welche auch unter dem Namen „Bleikammerkristalle“ bekannt ist [1]), entsteht aus sämtlichen Stickstoffoxyden mit Ausnahme des Stickstoffmonoxyds, wenn dieselben mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung kommen bezw. von dieser absorbiert werden, sowie beim Zusammentreffen von Schwefeldioxyd mit Nitrogentrioxyd oder Nitrogentetroxyd Sauerstoff und geringen Wassermengen oder von Nitrosylchlorür mit konzentrierter Schwefelsäure [2]):

$$H_2SO_4 + 2NO_2 = HSNO_5 + HNO_3$$

H_2SO_4	$2NO_2$	$HSNO_5$	HNO_3
Schwefelsäure	Stickstofftetroxyd	Nitrosulfonsäure	Salpetersäure

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2HSNO_5 + H_2O$$

$2H_2SO_4$	N_2O_3	$2HSNO_5$	H_2O
Schwefelsäure	Stickstofftrioxyd	Nitrosulfonsäure	Wasser

$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2HSNO_5$$

$2SO_2$	N_2O_3	O_2	H_2O	$2HSNO_5$
Schwefeldioxyd	Stickstofftrioxyd	Sauerstoff	Wasser	Nitrosulfonsäure

$$4SO_2 + 4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HSNO_5$$

$4SO_2$	$4NO_2$	O_2	$2H_2O$	$4HSNO_5$
Schwefeldioxyd	Stickstofftetroxyd	Sauerstoff	Wasser	Nitrosulfonsäure

$$H_2SO_4 + NOCl = HCl + HSNO_5$$

H_2SO_4	$NOCl$	HCl	$HSNO_5$
Schwefelsäure	Nitrosylchlorür	Chlorwasserstoff	Nitrosulfonsäure

Sie lässt sich aber nach *Davy* am leichtesten rein darstellen, indem man so lange Schwefeldioxyd in stark abgekühlte konzentrierte (rauchende) Salpetersäure leitet, bis eine dicke breiartige Kristallmasse entstanden ist [3]) und dann aus letzterer die noch unverändert gebliebene Salpetersäure durch Trocknen auf porös gebrannten Thonplatten im Exsikkator [4]) über konzentrierter Schwefelsäure entfernt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1587.
[2]) „ „ 1588.
[3]) „ „ 1589.
[4]) „ „ 1590.

Erkl. 1587. Die Nitrosulfonsäure wird hie und da auch noch einfach als „Mononitrosulfat“ angeführt.

Erkl. 1588. Nach *Girard* und *Pabst* entsteht die Nitrosulfonsäure auch beim Verbrennen eines Gemisches von 1 Teil Schwefel mit $2^1/_2$ Teilen Salpeter an feuchter Luft. Da bei Gegenwart von Feuchtigkeit die Nitrosulfonsäure in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerfällt, und letzteres beim Zusammentreffen mit Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser wieder Nitrosulfonsäure bildet, so kann man die chemischen Prozesse, welche sich bei der Darstellung der Schwefelsäure durch *Basilius Valentinus*, *Lefèvre*, *Lémery* und Dr. *Ward* abspielten (siehe Erkl. 1520), wie folgt erklären:

$$S_2 + 4KNO_3 = 2K_2SO_4 + 4NO$$

S_2	$4KNO_3$	$2K_2SO_4$	$4NO$
Schwefel	Salpeter	Schwefelsaures Kalium	Stickstoffdioxyd

$$2S_2 + 4O_2 = 4SO_2$$

$2S_2$	$4O_2$	$4SO_2$
Schwefel	Sauerstoff	Schwefeldioxyd

$$4NO + 2O_2 = 4NO_2$$

$4NO$	$2O_2$	$4NO_2$
Stickstoffdioxyd	Sauerstoff	Stickstofftetroxyd

$$4SO_2 + 4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HSNO_5$$

$4SO_2$	$4NO_2$	O_2	$2H_2O$	$4HSNO_5$
Schwefeldioxyd	Stickstofftetroxyd	Sauerstoff	Wasser	Nitrosulfonsäure

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$$

$2HSNO_5$	H_2O	$2H_2SO_4$	N_2O_3
Nitrosulfonsäure	Wasser	Schwefelsäure	Stickstofftrioxyd

$$N_2O_3 + 2SO_2 + O_2 + H_2O = 2HSNO_5$$

N_2O_3	$2SO_2$	O_2	H_2O	$2HSNO_5$
Stickstofftrioxyd	Schwefeldioxyd	Sauerstoff	Wasser	Nitrosulfonsäure

Erkl. 1589. Bei der Darstellung der Nitrosulfonsäure muss das Einleiten von Schwefeldioxyd unterbrochen werden, bevor alle Salpetersäure zersetzt ist.

Erkl. 1590. Ein „Exsikkator“ oder Austrockner (von dem latein. exsicco = austrocknen) ist ein weites Glasgefäss, dessen Rand geschliffen und gefettet ist, so dass es durch eine Glasplatte dicht geschlossen werden kann. Bei sei-

nem Gebrauch wird in dasselbe eine hygroskopische Substanz, z. B. Chlorkalcium, gebrannter Kalk oder stark konzentrierte Schwefelsäure gebracht, dann darüber auf einem Dreifuss die zu trocknenden Körper aufgestellt und nun die Glasplatte fest auf den Rand gedrückt. Die konzentrierte Schwefelsäure etc. entzieht dann der auszutrocknenden Masse die Feuchtigkeit etc., so auch Salpetersäure.

Die Nitrosulfonsäure kristallisiert in geraden rhombischen Säulen, wird aber meist als körnige oder blätterige, federartige Kristallmasse erhalten.

Beim Erwärmen auf 73° schmilzt die Nitrosulfonsäure, zersetzt sich hierbei zum Teil in Nitrosulfonsäureanhydrid und Wasser und zum Teil, infolge Einwirkung des letzteren auf ein weiteres Nitrosulfonsäuremolekul, in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd [1]):

$$2\,HSNO_5 = N_2S_2O_9 + H_2O$$

Nitrosulfonsäure — Nitrosulfonsäureanhydrid — Wasser

$$H_2O + 2\,HSNO_5 = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$$

Wasser — Nitrosulfonsäure — Schwefelsäure — Stickstofftrioxyd

Erkl. 1591. Der in geringem Masse bereits schon bei 30° beginnende Zerfall der Nitrosulfonsäure lässt sich, wenn man von einer Zwischenreaktion absieht, auch durch eine einzige Gleichung erläutern:

$$4\,HSNO_5 = N_2S_2O_9 + 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$$

Nitrosulfonsäure — Nitrosulfonsäureanhydrid — Schwefelsäure — Stickstofftrioxyd

Sie zerfliesst an feuchter Luft unter Zerfall und färbt sich dabei blau, indem das hierbei entstehende Stickstofftrioxyd in der gleichzeitig gebildeten Schwefelsäure absorbiert bleibt [2]).

Erkl. 1592. Sehr interessant ist die Wirkung, welche von Schwefeldioxyd auf die Nitrosulfonsäure ausgeübt wird. Leitet man nämlich Schwefeldioxydgas in eine Lösung von Nitrosulfonsäure und Schwefelsäure, so nimmt letztere, besonders wenn sie von Zeit zu Zeit etwas erhitzt wird, eine prächtig dunkelblaue Farbe an. Dasselbe tritt aber nach *Otto* auch ein, wenn man in einen Glaskolben, dessen Wandung mit Nitrosulfonsäurekristallen bedeckt ist, Schwefeldioxydgas eintreten lässt. Eine ähnliche Erscheinung hat aber auch *A. Rose* beim Einleiten von Stickstoffdioxydgas in farblose konzentrierte Schwefelsäure bei Ausschluss von atmosphärischer Luft beobachtet.

Mit viel Wasser zersetzt sich die Nitrosulfonsäure in Schwefelsäure, Salpetersäure und Stickstoffdioxyd:

$$3\,HSNO_5 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + HNO_3 + 2\,NO$$

Nitrosulfonsäure — Wasser — Schwefelsäure — Salpetersäure — Stickstoffdioxyd

während sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine Lösung gibt, die unzersetzt destilliert werden kann.

Die Nitrosulfonsäure bildet ein wesentliches Zwischenprodukt [3]) in dem Schwefelsäureprozess, bei welchem sie auch zuerst von *Clement* und *Desormes* beobachtet und dann von *Davy* in reinem Zustand dargestellt wurde.

[1]) Siehe Erkl 1591.
[2]) „ „ 1592.
[3]) „ „ 1491 unten.

c). Ueber das Nitrosulfonchlorür im allgemeinen.

Formel = NSO_4Cl oder $NO_2—SO_2—Cl$. Molekulargewicht = 145,5.

Frage 592. Was ist von dem Nitrosulfonchlorür erwähnenswert?

Antwort. Das Nitrosulfonchlorür (NSO_4Cl) bildet sich unter starker Wärme-

entwickelung durch direkte Vereinigung von Nitrosylchlorür mit Schwefeltrioxyd[1]):

$$SO_3 + NOCl = NSO_4Cl$$

Schwefeltrioxyd — Nitrosylchlorür — Nitrosulfonchlorür

Es wird als das Chlorid der Nitrosulfonsäure betrachtet und daher auch häufig Nitrosulfonsäurechlorid genannt[2]).

Das Nitrosulfonchlorür (NSO_4Cl) stellt gewöhnlich eine weisse, blätterige und der Stearinsäure ähnliche Kristallmasse dar, welche beim Erwärmen schmilzt und dann zum Teil in ihre ursprünglichen Bestandteile zerfällt, die sich aber beim Erkalten wieder vereinigen.

Mit Wasser liefert das Nitrosulfonchlorür Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und salpetrige Säure bezw. die Zersetzungsprodukte der letzteren, während es von rauchender Schwefelsäure unzersetzt gelöst wird:

$$NSO_4Cl + 2H_2O = H_2SO_4 + HCl + HNO_2$$

Nitrosulfonchlorür — Wasser — Schwefelsäure — Chlorwasserstoff — Salpetrige Säure

$$2NSO_4Cl + 3H_2O = 2H_2SO_4 + 2HCl + N_2O_3$$

Nitrosulfonchlorür — Wasser — Schwefelsäure — Chlorwasserstoff — Stickstofftrioxyd

Das Nitrosulfonchlorür wurde von *R. Weber* entdeckt und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

Erkl. 1593. Um Nitrosulfonchlorür darzustellen, leite man in einen geräumigen Glaskolben, welcher Schwefeltrioxyd enthält und mit einem Rückflusskühler versehen ist, so lange Nitrosylchlorür, bis eine Absorption nicht mehr stattfindet. Die Vereinigung der beiden Verbindungen vollzieht sich dann unter solch heftiger Wärmeentwickelung, dass sich ein Teil des gebildeten Nitrosulfonchlorürs in Dampf verwandelt. Hieraufs erhitze man den Kolbeninhalt bis zum vollständigen Schmelzen und leite nochmals so lange Nitrosylchlorür in die Flüssigkeit, bis dieselbe vollständig gesättigt erscheint.

Erkl. 1594. Das Nitrosulfonchlorür oder Nitrosulfonsäurechlorid lässt sich, ähnlich wie die Säure selbst, auch als „Oxynitrosoverbindung" auffassen: $NO—O—SO_2—Cl$.

[1]) Siehe Erkl. 1593.
[2]) „ „ 1594.

d). Ueber das Oxynitrosulfonsäureanhydrid im allgemeinen.

Formel = $N_2S_2O_{10}$ oder $NO_2—S_2O_5—O—NO_2$. Molekulargewicht = 252.

Frage 593. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich das Oxynitrosulfonsäureanhydrid?

Antwort. Lässt man Stickstofftetroxyd (N_2O_4) auf Schwefeltrioxyd (SO_3) einwirken, so vereinigen sich beide Verbindungen zu Oxynitrosulfonsäureanhydrid[1]):

[1]) Siehe Erkl. 1595.

$$2SO_3 + N_2O_4 = N_2S_2O_{10}$$
Schwefeltrioxyd, Stickstofftetroxyd, Oxynitrosulfonsäureanhydrid

Diese Verbindung bildet eine weisse (farblose) kristallinische Masse, welche bei gelindem Erwärmen schmilzt, bei stärkerem Erhitzen aber in Sauerstoff und Nitrosulfonsäureanhydrid zerfällt:

$$2N_2S_2O_{10} = 2N_2S_2O_9 + O_2$$
Oxynitrosulfonsäureanhydrid, Nitrosulfonsäureanhydrid, Sauerstoff

und sich mit Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure zersetzt:

$$N_2S_2O_{10} + 3H_2O = 2H_2SO_4 + HNO_3 + HNO_2$$
Oxynitrosulfonsäureanhydrid, Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure

Das Oxynitrosulfonsäureanhydrid ist wenig untersucht und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

Erkl. 1595. Um das Oxynitrosulfonsäureanhydrid ($N_2S_2O_{10}$) zu erhalten, genügt es, in einen stark abgekühlten Glaskolben mit Schwefeltrioxyd so lange Stickstofftetroxyd einzuleiten, bis vollständige Sättigung erfolgt ist, bezw. keine Absorption mehr stattfindet.

---

e). Ueber die Oxynitropyroschwefelsäure im allgemeinen.

Formel = HNS_2O_9 oder $O\genfrac{<}{}{0pt}{}{SO_2-OH}{SO_2-O-NO_2}$. Molekulargewicht = 223.

Frage 594. Was ist im wesentlichen von der Oxynitropyroschwefelsäure anzuführen?

Antwort. Trägt man in schwach erwärmte starke, rauchende Salpetersäure so viel Schwefeltrioxyd ein, als dieselbe aufzulösen vermag, und stellt dann die erhaltene dickflüssige Lösung an einen kühlen Ort, so scheiden sich aus derselben farblose Kristalle von Oxynitropyroschwefelsäure ab:

$$HNO_3 + 2SO_3 = HNS_2O_9$$
Salpetersäure, Schwefeltrioxyd, Oxynitropyroschwefelsäure

Die Oxynitropyroschwefelsäure, welche keine praktische Bedeutung hat, wird nach *Wislicenus* durch viel Wasser in die höchsten Hydrate[1]) der Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt:

[1]) Siehe Antwort der Frage 221 unter 3). und die Erkl. 727 und 1508.

Erkl. 1596. Die Oxynitropyroschwefelsäure lässt sich, mit 1 Molekul Wasser verbunden, sehr leicht wie folgt erhalten:

Man leitet so lange Schwefeltrioxyddampf in stark abgekühlte Salpetersäure, bis eine feste Masse entstanden ist, löst letztere in mässig verdünnter Salpetersäure auf und lässt dann wieder auskristallisieren. Die so erhaltenen Kristalle bringt man schliesslich auf ein Stück Ziegelstein und trocknet sie im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure.

Die wasserhaltige Oxynitropyroschwefelsäure bildet farblose, glänzende und sehr leicht zerfliessliche Kristalle, welche sich beim Erhitzen in Schwefeltrioxyd, Wasser und Salpetersäure zersetzen.

$$HNS_2O_9 + 8H_2O = 2(H_2SO_4 + 2H_2O) +$$

Oxynitro-pyro-schwefel-säure — Wasser — oder $2S(OH)_6$ Hexahydratische Schwefelsäure

$(HNO_3 + 2H_2O)$
oder
$N(OH)_5$
Pentahydratische Salpetersäure

während sie sich in warmer, mässig verdünnter Salpetersäure löst und dann beim Erkalten wieder mit 1 Molekul Wasser verbunden abscheidet [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1596.

30). Ueber die chemischen Verbindungen des Schwefels mit Kohlenstoff.

Frage 595. Was ist über die Verbindbarkeit des Schwefels mit Kohlenstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Schwefel vereinigt sich wie der Sauerstoff bei Glühhitze sehr leicht direkt mit dem Kohlenstoff zu der dem Kohlendioxyd entsprechenden Verbindung, dem sog. Kohlenstoffdisulfid oder Schwefelkohlenstoff.

Auf indirektem Wege kommen aber noch andere Kohlenstoffverbindungen des Schwefels zu stande, welche meist den des Sauerstoffs entsprechen und bei deren Darstellung hauptsächlich der Schwefelkohlenstoff auch als Ausgangsmaterial dient [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1597.

Erkl. 1597. Als Verbindungen des Schwefels mit Kohlenstoff können hauptsächlich in Betracht gezogen werden:

a). das Kohlenstoffmonosulfid $= CS$
b). das Kohlenstoffdisulfid $= CS_2$
c). die Sulfokohlensäure $= H_2CS_3$
d). das Sulfokarbonylchlorid $= CSCl_2$
e). das Kohlenoxysulfid $= CSO$

Ausser diesen will *Löw* noch einen Anderthalbschwefelkohlenstoff (C_2S_3) und *Raab* ein Pentakohlensulfid (C_5S_2) erhalten haben, allein die Existenz dieser Verbindungen ist aber noch nicht sicher festgestellt.

a). Ueber das Kohlenstoffmonosulfid oder Kohlenstoffsulfür im allgemeinen.

Formel $=$ CS. Molekulargewicht $=$ 44 (?)

Frage 596. Was ist bis jetzt im wesentlichen über das Kohlenstoffmonosulfid bekannt?

Antwort. Das erst in neuerer Zeit entdeckte und daher auch noch wenig untersuchte Kohlenstoffmonosulfid [CS] [1]) wurde von *Sidot* [2]) erhalten, indem er

[1]) Siehe Erkl. 1598.
[2]) „ „ 1599.

Kohlenstoffdisulfid in einer langen und U-förmig gebogenen, einerseits geschlossenen und anderseits in eine äusserst feine, offene Spitze ausgezogenen Röhre zwei Monate lang dem direkten Sonnenlicht aussetzte [1]). Hierbei schied sich dann das infolge Zersetzung des Kohlenstoffdisulfids durch das Licht entstandene Kohlenstoffmonosulfid als feste, dunkelrote Masse auf der Glaswandung ab, während der freigewordene Schwefel in Lösung blieb:

$$2\,CS_2 = 2\,CS + S_2$$

Kohlenstoffdisulfid — Kohlenstoffmonosulfid — Schwefel

Das Kohlenstoffmonosulfid stellt ein rotes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, hat ein spezif. Gewicht von 1,66, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Terpentinöl und Benzin, und nur wenig löslich in erwärmtem Aether und Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff). In warmer verdünnter Salpetersäure löst sich das Kohlenstoffmonosulfid mit roter Farbe, während es sich mit konzentrierter Salpetersäure entzündet. Von kochender konzentrierter Kaliumhydroxydlösung wird das Kohlenstoffmonosulfid mit schwarzbrauner Farbe aufgenommen und dann beim Uebersättigen mit Säure wieder unverändert gefällt. Es dissociiert sich bei 200° in Kohlenstoff und Schwefel, während es beim Erhitzen mit Schwefel Kohlenstoffdisulfid bildet.

[1]) Siehe Erkl. 1600.

Erkl. 1598. Das Kohlenstoffmonosulfid nennt man kürzer auch „Kohlenmonosulfid oder Kohlensulfür".

Erkl. 1599. *Baudrimont* glaubte, durch Zersetzen von Kohlenstoffdisulfid bei höherer Temperatur eine dem Kohlenmonoxyd entsprechende Verbindung erhalten zu haben, allein *Berthelot* wies nach, dass jenes Produkt nur ein Gemisch von Kohlenstoffdisulfid und Kohlenmonoxyd sei. Aber auch *Playfair*, *Hermann*, *H. Buff* und *A. W. v. Hoffmann* fanden, dass unter ähnlichen Bedingungen, bei welchen Kohlenmonoxyd entstehe, ein Kohlenstoffmonosulfid sich nicht bilde.

Erkl. 1600. Nach *S. Kern* entsteht auch das Kohlenstoffmonosulfid, wenn man längere Zeit rohes Kohlenstoffdisulfid mit Eisendraht in Berührung lässt und dann von dem gebildeten Kohlenstoffmonosulfid das Eisendisulfid durch Chlorwasserstoff trennt:

$$4\,CS_2 + Fe_2 = 4\,CS + 2\,FeS_2$$

Kohlenstoffdisulfid — Eisen — Kohlenstoffmonosulfid — Eisendisulfid

b). Ueber den Schwefelkohlenstoff oder das Kohlenstoffdisulfid.

Formel = CS_2. Molekulargewicht = 76.

1). Ueber die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 597. Wie wird der Schwefelkohlenstoff hauptsächlich dargestellt?

Antwort. Der Schwefelkohlenstoff [1]), welcher sich nicht fertig gebildet in der Natur vorfindet, entsteht wie das Kohlenstoffdioxyd, durch direkte Vereinigung seiner Elemente, wenn Schwefeldämpfe mit glühenden Kohlen in Berührung gebracht werden:

$$C_2 + 2\,S_2 = 2\,CS_2$$

Kohlenstoff — Schwefel — Schwefelkohlenstoff

Erkl. 1601. Der Schwefelkohlenstoff oder das Kohlen- oder Kohlenstoffdisulfid führt unter andern noch folgende Bezeichnungen:

Carbondisulfid; Carbontetrasulfid; Kohlen- oder Kohlenstoffbisulfid; Kohlen- oder Kohlenstoffsulfid; Kohlenstoffsupersulfid und Schwefel-

alkohol etc. — In fremden Sprachen nennt man diese Verbindung: lateinisch = Alcohol Sulfuris, Carboneum sulfuratum, Sulfidum carbonicum; englisch = Alkohol of sulphur, Bisulphuret of carbon; französisch = Alcool de soufre, Carbide oder Carbure de soufre, Liqueur de Lampadius, Sulfide oder Sulfure de Carbon und schwedisch = Kolsvafla.

Erkl. 1602. Nach *R. v. Wagner* kann man auch Schwefelkohlenstoff vorteilhaft erhalten, wenn man Schwefelmetalle, wie Schwefelkies oder Kupferkies direkt mit Holzkohle glüht. Es tritt dann bei dem Schwefelmetall ein Teil des Schwefels aus und verbindet sich mit Kohlenstoff:

$$\underset{\text{Schwefelkies (Eisendisulfid)}}{4\,FeS_2} = \underset{\text{Eisensulfür}}{4\,FeS} + \underset{\text{Schwefel}}{2\,S_2}$$

$$\underset{\text{Schwefel}}{2\,S_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} = \underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{2\,CS_2}$$

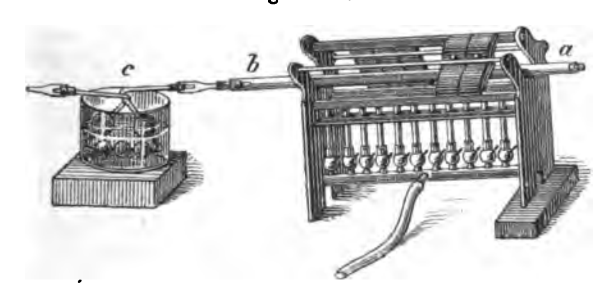
Er wird daher hauptsächlich in der Weise dargestellt, dass man durch aufrechtstehende, hohe, mit Holzkohlen oder Koks gefüllte und auf starke Rotglut erhitzte eiserne Cylinder Schwefeldämpfe leitet [1]), dann den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff in abgekühlten Vorlagen kondensiert und hierauf durch Rektifikation reinigt. Letzteres wird erzielt, indem man die Schwefelkohlenstoffdämpfe zur Befreiung von beigemengtem Schwefelwasserstoff etc. Lösungen von Kaliumhydroxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul, Kupfersalzen und Reiniger, die mit Aetzkalk etc. gefüllt sind, passieren lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1601.
[2]) „ „ 1602.

Frage 598. Wie kann man die Gewinnung des Schwefelkohlenstoff experimentell zeigen?

Antwort. Experiment 301. Man fülle eine beiderseits offene etwa 50 cm lange Verbrennungs- oder dünnwandige Porzellanröhre a b (siehe Figur 333) mit kleinen Stücken Holzkohle und lege sie dann, wie in der Figur 333 dargestellt, in einen etwas geneigten Lampen- oder Kohlenofen [1]). Hierauf verbinde man das tieferliegende und etwa 10 cm aus der Feuerung hervorragende Rohrende b mittels eines durchbohrten Korks [2]) und eines flaschenförmigen Stücks Glasröhre, mit der, in einem Kühlgefäss stehenden Kondensationsvorrichtung c, einem sogen. *Liebig*schen Kaliapparat [3]), von welchem eine ebenfalls mit Kork verbundene Glasröhre nach einem Abzug oder ins Freie führt. Alsdann verkorke man noch die Röhre bei a und erhitze dann dieselbe so weit die Kohlenfüllung reicht, auf starke Rotglut. Ist letzteres erreicht und das Gefäss, worin sich die Kondensationsröhre c befindet, mit etwas Eis versehen, so schiebe man mit Hilfe eines Glasstabes von Zeit zu Zeit kleine Schwefelstückchen [4]) so weit in die Röhre, dass dieselben zum Schmelzen kommen, verschliesse aber die Röhre jedesmal wieder schnell mit dem Kork.

Figur 333.



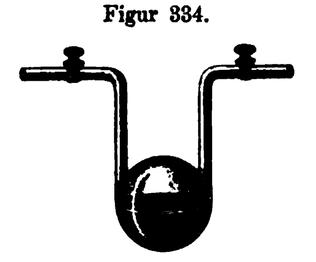
Erkl. 1603. Da Kautschuk bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff sehr rasch aufquillt und weich wird, so darf man bei Ausführung des Experiments 301 zur Verbindung der einzelnen Apparateteile nur Kork und niemals Kautschukschlauch verwenden.

Erkl. 1604. Statt Schwefelstückchen kann man bei dem Experiment 301 vorteilhaft passende Schwefelstängelchen anwenden. Letztere lassen sich sehr leicht anfertigen indem man geschmolzenen Schwefel in ein Stück Glasröhre giesst, welche bedeutend enger ist als die Röhre a b des Apparates Figur 333, dann durch Eintauchen in kaltes

Wasser abkühlt und hierauf mit einem Glasstabe die Schwefelstange aus der Röhre herausschiebt.

Erkl. 1605. Bei der experimentellen Darstellung von Schwefelkohlenstoff (CS_2) kann man statt der Liebigschen Kugelröhre unter andern auch den durch die Figur 334 veranschaulichten Kondensationsapparat benützen (siehe auch die Figuren 132 und 134).

Figur 334.



Erkl. 1606. Rohen, meist gelb gefärbten und unangenehm riechenden Schwefelkohlenstoff kann man vollkommen reinigen, indem man ihn wiederholt mit Quecksilber oder Sublimatpulver, oder gepulvertem salpetersaurem Blei schüttelt, bis keine Schwärzung mehr stattfindet, nach 24 Stunden abgiesst, dann unter Zusatz von 2% Palmöl oder einem anderen geruchlosen Fett aus dem Wasserbad rektifiziert, hierauf das Destillat mit etwas roter rauchender Salpetersäure schüttelt, mit Wasser auswäscht und nochmals unter Hinzufügen von einigen kleinen Stückchen von gebranntem Kalk bei 50 bis 60° destilliert.

Der geschmolzene Schwefel fliesst dann in die Röhre und wird in dem heisseren Teil derselben in Dampf verwandelt, welcher nun die glühende Kohle passiert und mit derselben Schwefelkohlenstoff bildet. Da die Holzkohle nicht aus reinem Kohlenstoff besteht, so entwickeln sich bei b zuerst Schwefelwasserstoff und andere Gase und erst dann Schwefelkohlenstoffdämpfe, wovon erstere entweichen und letztere sich in dem Kondensator c verflüssigen, während sich bei b der unverbunden gebliebene Schwefel wieder verdichtet.

Um den auf diese Weise erhaltenen rohen und besonders noch stark schwefelhaltigen und daher gelb gefärbten Schwefelkohlenstoff zu reinigen, muss man denselben zunächst mit konzentrierter Natriumhydroxydlösung schütteln, dann wieder von letzterem mittels des Scheidetrichters trennen, hierauf mit Wasser waschen und nachdem er auch von diesem wieder abgeschieden ist, circa 24 Stunden mit Quecksilber stehen lassen und schliesslich mit trocknem Chlorcalcium versetzt aus dem Wasserbad rektifizieren [5]).

---

[1]) Siehe Figur 41.
[2]) „ Erkl. 1603.
[3]) „ „ 1604.
[4]) „ „ 1605.
[5]) „ „ 1606.

2). Ueber die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 599. Welche Eigenschaften besitzt der Schwefelkohlenstoff?

Antwort. Der Schwefelkohlenstoff (CS_2), welcher aus 15,79 % Kohlenstoff und 84,21 % Schwefel besteht [1]), bildet in reinem Zustand eine farblose, dünne, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, ölähnliche, flüchtige und frisch bereitet, nicht unangenehm ätherartig riechende und in Wasser untersinkende Flüssigkeit von 1,292 spezif. Gewicht bei 0° und scharfem, kühlendem, aromatischem Geschmack.

Er siedet zwischen 46 und 48°, verdampft daher schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, und zwar unter starker Wärmebindung, erstarrt aber erst unterhalb — 116° zu einer weissen bei — 116° schmelzenden Masse. Beim

Erkl. 1607. Der Schwefelkohlenstoff (CS_2) kann als Kohlensäureanhydrid (CO_2) aufgefasst werden, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Analog dem Verhalten des Kohlendioxyd zu Metalloxyden ist auch das des Schwefelkohlenstoffs oder Kohlendisulfids zu löslichen Metallsulfiden, mit welchen die Verbindung die sog. Sulfosalze bildet:

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3$$

Schwefelkohlenstoff — Schwefelkalium — Sulfokohlensaures Kalium

welche auch, wenn sie als konzentrierte Lösung mit einer stärkeren Säure zersetzt werden, die der hypothetischen Kohlensäure = H_2CO_3 entsprechende Sulfokohlensäure oder Sulfocarbon-

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von **Dr. Ad. Kleyer**“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.



Das **vollständige**

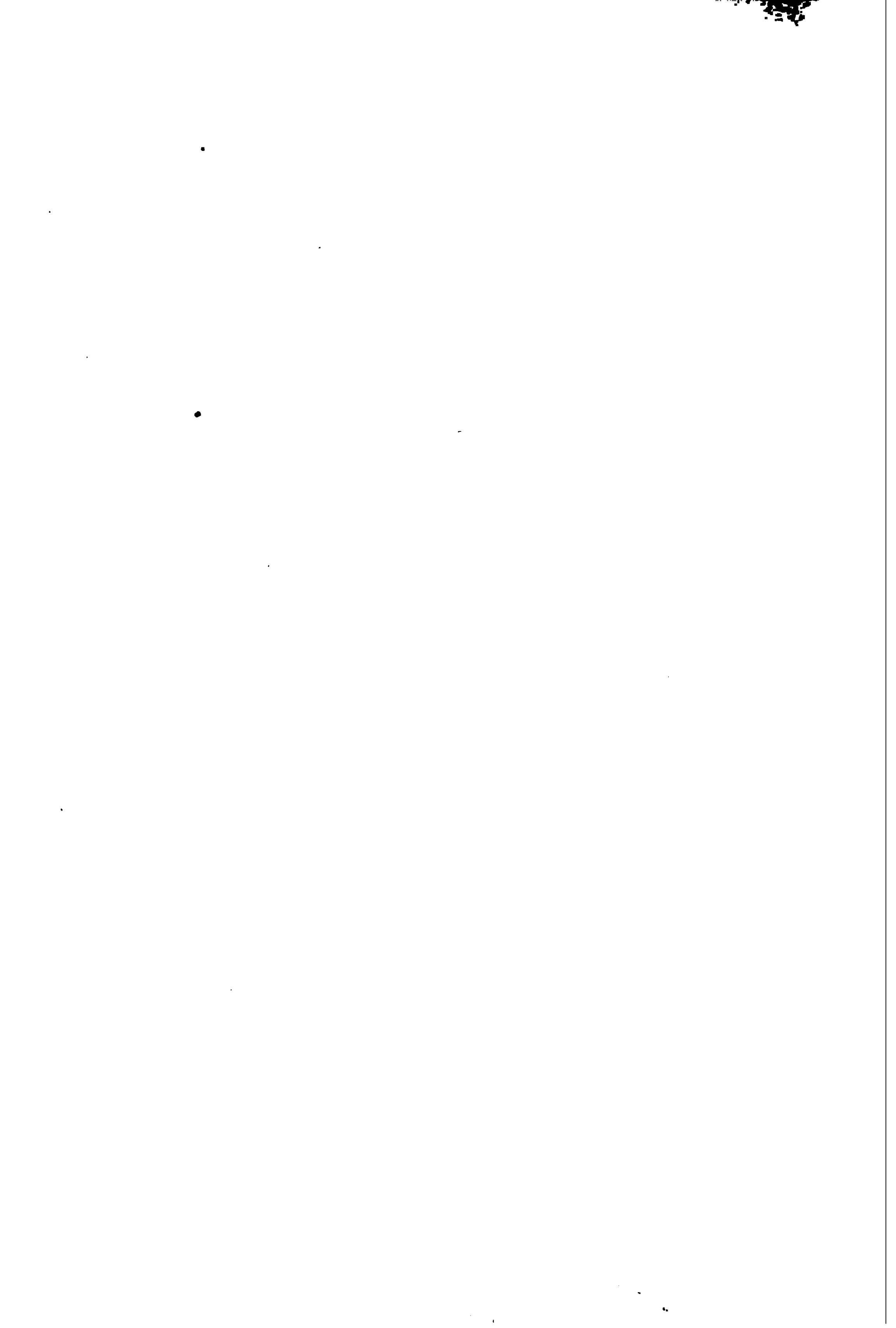
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



536. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 527. — Seite 593—608. Mit 2 Figuren.




Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.**

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 527. — Seite 593—608. Mit 2 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1889.

Verlag von Julius Maier.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so **dass** die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und **alsdann auch alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den **Schulunterricht** benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien,** Schullehrer-**Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur **gehörten** Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen **häuslichen Arbeiten** eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller **Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

säure = H_2CS_3 als eine rotbraune, ölähnliche und in Wasser untersinkende, wenig beständige Flüssigkeit liefern:

$$K_2CS_3 + 2HCl = H_2CS_3 + 2KCl$$

Sulfokohlensaures Kalium	Chlorwasserstoff	Sulfokohlensäure	Chlorkalium

Erkl. 1608. Der Schwefelkohlenstoff ist von allen Mitteln, welche bis jetzt zur Vertilgung der für den Weinbau gefährlichen Reblaus (Phylloxera vastatrix) angewandt wurden, unstreitig das wirksamste, indem er nicht nur allein das Insekt und dessen Brut, sondern auch sämtliche in dem desinfizierten Erdreich befindlichen Pflanzen, Wurzeln und noch triebfähigen Rebteile zum Absterben bringt, so dass aus etwa unzerstört gebliebenen Reblauseiern noch auskriechende Tiere schon mangels jeglicher Nahrung sich nicht weiter zu entwickeln vermöchten bezw. zu Grunde gehen müssten. Man sieht daher sehr häufig, dass selbst starke Bäume der intensiv giftigen Wirkung des Schwefelkohlenstoffs erliegen, wenn auch nur eine ihrer Wurzeln in den Bereich der Erdschichte ragt, welche von Schwefelkohlenstoff durchdrungen ist. Diese durchgreifende, ausgedehnte und auch nachhaltige Wirksamkeit des Schwefelkohlenstoffs wird aber ganz besonders durch dessen, wenn auch nur geringe, Löslichkeit in Wasser, leichte Flüchtigkeit und den Umstand vermehrt und bedingt, dass sowohl die Zersetzungsprodukte der wässerigen Lösung (z. B. der Schwefelwasserstoff), wie auch die meisten der von ihm mit den in der Erde vorkommenden Salzen etc. gebildeten Verbindungen Körper sind, welche ebenfalls auf Tiere und Pflanzen giftig wirken.

Aber auch auf die Menschen übt der Schwefelkohlenstoff einen nachteiligen Einfluss aus und haben besonders bei seiner Darstellung und Verwendung die Arbeiter sehr oft unter der schädlichen Wirkung desselben zu leiden. Es stellt sich nämlich bei den meisten nach längerem Aufenthalt in einer Schwefelkohlenstoff enthaltenden Atmosphäre Kopfweh, Erbrechen, Gliederschmerzen, zumal in den Beinen, und schliesslich eine allgemeine Abschwächung aller Körper- und Geisteskräfte, namentlich des Gedächtnisses ein. Mit der Dauer der Zeit des Einatmens von schwefelkohlenstoffhaltiger Luft steigern sich diese Erscheinungen. Namentlich hat man die Beobachtung gemacht, dass solche Menschen, welche einmal an den Wirkungen des Schwefelkohlenstoffs gelitten haben, eine aussergewöhnliche Empfindlichkeit gegen denselben behalten. So erkennen dieselben schon an einer eigentümlichen Körperstimmung, besonders an den unteren Extremitäten, die Gegenwart ganz geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff, noch ehe sie durch den Geruch auf denselben aufmerksam geworden sind. — Als schnellen Verdunsten in einem starken Strome feuchter Luft bildet der Schwefelkohlenstoff eine blumenkohlartig kristallisierende Wasserverbindung, sog. Schwefelkohlenstoffhydrat ($2CS_2 + H_2O$), welches bei — 12° schmilzt, sich aber schon bei — 3° wieder zersetzt.

Der Schwefelkohlenstoff wirkt eingeatmet giftig und sterben Säugetiere, Vögel, Reptilien und Insekten schon, wenn die Atemluft nur $^1/_{20}$ ihres Volumens Schwefelkohlenstoffdampf enthält. Ebenso wie für die Tiere ist der Schwefelkohlenstoff auch für alle Pflanzen ein energisches Gift [2]). Er besitzt daher auch antiseptische und konservierende Eigenschaften, indem er die niederen Organismen tötet und deshalb Gärung und Fäulnis verhindert.

Der Schwefelkohlenstoff ist leicht brennbar und liegt seine Entzündungstemperatur [3]) zwischen 150 bis 170°. An der atmosphärischen Luft verbrennt er mit bläulich weisser Flamme zu Kohlen- und Schwefeldioxyd und kann daher auch zum Ausschwefeln [4]) verwendet werden:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

Schwefelkohlenstoff	Sauerstoff	Kohlendioxyd	Schwefeldioxyd

Mit atmosphärischer Luft, reinem Sauerstoff und Stickstoffdioxyd [5]) bildet der Schwefelkohlenstoffdampf Gasgemische, welche beim Nähern einer Flamme unter leichter Verpuffung und zum Teil unter heftiger Explosion und mit glänzendem Licht verbrennen.

In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich (Wasser löst $^1/_{1000}$ seines Gewichts Schwefelkohlenstoff), mischt sich aber mit absolutem Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen in jedem Verhältnis. Er ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Wachs, viele Harze, Guttapercha, Alkaloide, Jod, Brom, sowie eine Modifikation des Schwefels und Phosphors. In der Glühhitze zerfällt der Schwefelkohlenstoff in seine Elemente. Für sich allein dem Sonnenlicht ausgesetzt, zersetzt er sich unter Ausscheidung von Schwefel in Kohlenstoff-

Gegenmittel hat *O. Braun* in Fällen von Schwefelkohlenstoffvergiftungen das Einnehmen einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium und Eisencarbonat vorgeschlagen. Kleine Dosen des in Fällen von Nicotinvergiftungen bei starken Rauchern vorzüglich wirkenden Kaliumbicarbonats dürften aber auch hier dem Natriumbicarbonate vorzuziehen sein.

Erkl. 1609. Da die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs eine sehr niedrige ist, so muss man bei seiner Benutzung oder Darstellung die allergrösste Vorsicht beobachten. Man hüte sich, nicht nur allein flammende, sondern auch stark erhitzte Körper offenen und Schwefelkohlenstoff enthaltenden Gefässen zu nähern, indem Schwefelkohlenstoffdampf schon durch die Berührung mit einer Leitungsröhre, welche mit einem Kessel in Verbindung steht, dessen Dampf eine Spannung (Druck) von 5 bis 8 Atmosphären hat (d. i. eine Temperatur von 150—170°) entzündet werden kann. Es genügt aber auch schon der kleinste Funken, um eine Schwefelkohlenstoffatmosphäre zu entzünden. So kommt es daher sehr häufig vor, dass bei der Tilgung von Reblausinfektionen, bei welchen 50—75 Centimeter tiefe Löcher in den Boden gestossen, dann mit 200 bis 300 Gramm Schwefelkohlenstoff gefüllt und hierauf oben mit dem stumpfen Ende des Schlageisens oder einem eisernen Stampfer zugestampft werden, beim Aufstossen auf einen harten Stein ein abspringender Funken den in dem Boden bereits entwickelten Schwefelkohlenstoffdampf zur Verpuffung bringt. Letztere erfolgt häufig mit solcher Energie, dass die Erde aufgeworfen wird.

monosulfid und bei Gegenwart von Wasser in Schwefelwasserstoff und Ameisensäure:

$$2CS_2 + 4H_2O = 2H_2S + 2CH_2O_2 + S_2$$

Schwefelkohlenstoff	Wasser	Schwefelwasserstoff	Ameisensäure	Schwefel

Von Chlor wird der Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Sulfocarbonylchlorid und Chlorschwefel und bei gleichzeitiger Hitzeeinwirkung in Tetrachlorkohlenstoff und Chlorschwefel übergeführt:

$$2CS_2 + 3Cl_2 = 2CSCl_2 + S_2Cl_2$$

Schwefelkohlenstoff	Chlor	Sulfocarbonylchlorid	Chlorschwefel

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Schwefelkohlenstoff	Chlor	Tetrachlorkohlenstoff	Chlorschwefel

In wässerigem Ammoniak löst sich der Schwefelkohlenstoff allmählich zu einer dunkelbraunroten Flüssigkeit von sulfokohlensaurem Ammonium und Schwefelcyanammonium, während er mit alkoholischer Ammoniaklösung sulfocarbaminsaures Ammonium bildet:

$$2CS_2 + 4NH_3 = (NH_4)_2CS_3 + NH_4SCN$$

Schwefelkohlenstoff	Ammoniak	Sulfokohlensaures Ammonium	Schwefelcyanammonium

$$CS_2 + 2NH_3 = CS(NH_2)(SNH_4)$$

Schwefelkohlenstoff	Ammoniak	Sulfocarbaminsaures Ammonium

[1]) Siehe Erkl. 1607.
[2]) „ „ 1608.
[3]) „ „ 1609 und Antw. der Frage 117.
[4]) „ „ 1459.
[5]) „ „ 656 und 667.

Frage 600. Wie kann man experimentell zeigen, dass der Schwefelkohlenstoff rasch und unter starker Wärmebindung verdunstet?

Antwort. Experiment 302. Man giesse in eine Glasschale gleiche Teile Wasser und Schwefelkohlenstoff und leite dann mittels einer Glasröhre einen starken und durch ein Gebläse erzeugten Luftstrom in die am Boden des Gefässes lagernde Schwefelkohlenstoffschicht.

Erkl. 1610. Das Gefrieren des Wassers durch Wärmeentziehung mittels raschen Verdampfens von Schwefelkohlenstoff kann man auch mit dem in der Fig. 314 dargestellten Apparat ausführen, indem man in die Röhre a Wasser und in die weitere, diese umgebende Röhre Schwefelkohlenstoff füllt und dann bei b einen starken Luftstrom einbläst.

Der aus dem Wasser hervorsprudelnde Schwefelkohlenstoff verdampft dann so rasch, dass das Wasser bereits nach 1—2 Minuten zu Eis erstarrt [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1610.

Frage 601. Wie kann man die Brennbarkeit sowohl des reinen Schwefelkohlenstoffs wie auch der Gemische seines Dampfes mit atmosphärischer Luft, reinem Sauerstoff und Stickstoffdioxyd durch Versuche zeigen?

Erkl. 1611. Die Ausführung des Experiments 304 ist vollkommen gefahrlos, wenn man bei demselben ein richtiges Cylinderglas und keine enghalsige Flasche benützt.

Erkl. 1612. Da bei dem Experiment 304 die mit dem Schwefelkohlenstoff vermischte atmosphärische Luft nicht so viel Sauerstoff enthält, als zu einer vollkommenen Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs erforderlich ist, so kann auch nur eine unvollkommene Verbrennung des letzteren stattfinden:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{2CS_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4O_2} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2CO_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2}$$

Erkl. 1613. Man hüte sich bei Ausführung des Experiments 305, ein grösseres oder gar enghalsiges Gefäss zu benützen, indem sonst ein Zerspringen der Flasche fast unausbleiblich ist. Ebenso achte man darauf, im Moment des Entzündens der explosibeln Gasmischung das Glasgefäss mit der Oeffnung nicht nach Personen zu richten, damit ein etwa vom Halse abspringendes Glasstück nicht verletzen kann. Da aber auch die Umhüllung des Gefässes mit einem Tuche es nicht verhindert, dass beim Platzen der Glasflasche ein starker Stoss nach Aussen stattfindet, so wird davor gewarnt, beim Entzünden des Gasgemenges die Flasche in der Hand zu halten.

Erkl. 1614. Umgekehrt wie bei dem Experiment 306 lässt sich auch Sauerstoff in Schwefelkohlenstoffdampf verbrennen: Man stellt ein etwas Schwefelkohlenstoff enthaltendes Glaskölbchen in heisses Wasser. Sobald dann der Schwefelkohlenstoff schwach siedet, entzündet man den am Kolbenhals entweichenden Dampf und führt durch die Flamme nach dem Kolbenbauch herab eine etwas spitz ausgezogene und hakenförmig gebogene Glasröhre, aus welcher bereits Sauerstoff langsam ausströmt (siehe Ex-

Antwort. Experiment 303. Brennbarkeit des Schwefelkohlenstoffs an der Luft: Man befeuchte einen Glasstab mit Schwefelkohlenstoff und nähere ihn einer Flamme. Der Schwefelkohlenstoff entzündet sich dann schon, ehe der Glasstab die Flamme berührt und brennt unter Verbreitung eines bläulich weissen Lichtes und starken Schwefeldioxydgeruches.

Experiment 304. Verbrennung eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf und atmosphärischer Luft. Man giesse einige Tropfen Schwefelkohlenstoff in einen circa 1 Liter fassenden Glascylinder, verschliesse letzteren mit einer Glasplatte und schwenke ihn hierauf, um eine raschere Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs zu erzielen, einigemal um. Nähert man dann die Cylinderöffnung, nachdem von derselben die Glasplatte wieder entfernt ist, einer Flamme, so entzündet sich das in dem Glascylinder entstandene Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und atmosphärischer Luft und verbrennt mit pfeifendem Geräusch [1]). Der Glascylinder beschlägt sich hierbei von Innen mit ausgeschiedenem Schwefel [2]).

Experiment 305. Explosion eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff: Man fülle ein nicht mehr als 300 bis 350 cbcm haltendes starkes, sog. Pulverglas, dessen Halsweite circa 4 cm Durchmesser beträgt, unter Wasser vollständig mit Sauerstoff, giesse hierauf noch 1—2 cbcm Schwefelkohlenstoff in die Flasche, verschliesse sie mittels eines Korkes und schüttle dieselbe nun gehörig. Alsdann wickle man die Flasche bis zum Rande sorgfältig in ein starkes Handtuch und stelle dieselbe so hinter ein festes, engmaschiges und aufrechtstehendes Drahtnetz, dass man die Mündung derselben mit einem Fidibus (oder einem mit Alkohol befeuchtetem Schwämmchen), welcher mittels

[1]) Siehe Erkl. 1611.
[2]) „ „ 1612.

periment 81 bezw. Fig. 109). Hierbei entzündet sich der Sauerstoff und brennt mit glänzendem, bläulichem Lichte fort.

Hat aber beim Senken der Röhre eine Entzündung des Sauerstoffs durch die Flamme nicht stattgefunden, so entferne man sofort wieder die Röhre aus dem Kolben und lösche den Schwefelkohlenstoff durch Bedecken der Kolbenöffnung mit einem Stück Blech, indem sich sonst ein explosibles Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff bildet.

Figur 335.



eines gebogenen Drahtes an eine lange Stange befestigt ist, erreichen kann. Entfernt man dann von der Flasche den Kork und nähert deren Oeffnung die Flamme des Zünders, so explodiert das Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff mit gewaltigem Knall[1]).

Experiment 306. Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Sauerstoffgas. Man fülle ein geräumiges, circa 1 Liter haltendes Glasgefäss mit Sauerstoff, und hänge dann in dasselbe, wie die Fig. 335 zeigt, ein eisernes Löffelchen, welches Asbest oder Glaswolle enthält, die mit Schwefelkohlenstoff getränkt und entzündet ist. Der Schwefelkohlenstoff brennt dann in dem Sauerstoffgas mit hellleuchtender und prächtig blauer Flamme[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1613.
[2]) „ „ 1614.

3). Ueber die Verwertung des Schwefelkohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 602. Welche Verwertung findet hauptsächlich der Schwefelkohlenstoff?

Erkl. 1615. Die Gewinnung fetter Oele durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, die sogenannte chemische Oelgewinnung wird gegenwärtig schon im grossartigen Massstabe betrieben. So stellt man auf diese Weise aus Raps-, Lein- und Baumwollsamen und aus Palmkernen Oele dar, welche sich durch grosse Reinheit auszeichnen: in Moabit bei Berlin, Ludwigshafen a. Rh., Stargardt in Pommern, Grimma in Sachsen, Brüssel, London, Pisa, Sevilla, Lissabonn u. s. w.

Erkl. 1616. In Swoszowice bei Krakau werden allein zum Ausziehen von Schwefel aus Erzen monatlich 25 Tonnen Schwefelkohlenstoff verbraucht. Dabei ist aber noch zu berücksichtigen, dass der grösste Teil des angewendeten Schwefelkohlenstoffs wieder abdestilliert bezw. wieder gewonnen wird.

Erkl. 1617. Nach einer gefälligen Mitteilung des stellvertretenden Aufsichtskommissars in Reblausangelegenheiten, Herrn von Lade jr. zu Geisenheim a. Rh., wurden zur Tilgung von Reblausinfektionen in der Provinz Hessen-Nassau 1887 = 6200 Kilo und 1888 = 560 Kilo Schwefelkohlenstoff verwendet. — Soweit die amtlich publizierte Statistik über den Stand

Antwort. Der Schwefelkohlenstoff, welcher früher nur in beschränktem Masse benutzt worden ist, findet jetzt, seiner hervorragenden Eigenschaften wegen, eine vielseitige und sich noch fortwährend steigernde Verwertung.

Am ausgedehntesten wird der Schwefelkohlenstoff zur Fett- bezw. Oelgewinnung durch Extraktion von Knochen, Raps-, Lein-, Baumwoll- und Mohnsamen, Oliven, Palmkernen und anderer ölreicher Früchte[1]), von fetthaltigen Abfallstoffen wie Fettlappen und verbrauchten Schmiermitteln u. s. w. und zum Entfetten von Wolle benutzt.

Auch zum Ausziehen der aromatischen und wirksamen Bestandteile aus den Gewürzen wie Pfeffer etc. zur Darstellung der sog. Gewürzextrakte und zur Gewinnung von ätherischen Oelen benutzt man jetzt vielfach Schwefelkohlenstoff. Der Schwefelkohlenstoff wird aber auch in neuerer Zeit zum Lösen des Schwefels aus Erzen mit gutem Erfolg angewendet[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1615.
[2]) „ „ 1616.

der Reblausinvasion und deren Bekämpfung eine Berechnung ermöglichte, so sind im Jahre 1887 zur Tilgung von Reblausherden allein im Gebiete des Deutschen Reichs circa 60000 Kilo Schwefelkohlenstoff verbraucht worden.

Erkl. 1618. Das „phönikische Feuer" oder sog. Fenian fire, Liquid fire ist eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, mit welcher Hohlgeschosse (Brandbomben oder Brandgranaten) gefüllt werden. Kommen derartige Geschosse beim Auftreffen zum Platzen, so gerät die Phosphorlösung durch die Erhitzung infolge des energischen Stosses und die Berührung mit atmosphärischer Luft in Brand und entzünden dann brennbare Teile an Gebäuden etc.

Erkl. 1619. Man hat in neuerer Zeit auch versucht, in den Dampfkesseln zur Ersparung von Brennstoff das Wasser durch Schwefelkohlenstoff zu ersetzen. Um nämlich einen Dampfdruck von einer Atmosphäre zu erzeugen, bedarf Wasser einer Erwärmung von 100°, Schwefelkohlenstoff aber nur einer solchen auf circa 47°. Eine derartige Maschine war bereits auf der Pariser Weltausstellung in Thätigkeit gewesen.

Infolge des massenweisen Verbrauchs und der gemachten Fortschritte in der Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs ist auch der Preis desselben seit 1840 um mehr als das Hundertfache heruntergegangen.

Ferner bildet der Schwefelkohlenstoff bei der Bearbeitung von Kautschuk und Guttapercha ein unentbehrliches Hilfsmittel, indem er diese Stoffe aufzulösen vermag.

Zur Tilgung von Reblausinfektionen wird der Schwefelkohlenstoff in grossen Mengen angewendet [1]). Auch zum Töten der Motten, des Kornwurms und anderer massenhaft auftretender Insekten eignet sich der Schwefelkohlenstoff ganz vorzüglich.

Der Schwefelkohlenstoff soll sich aber auch als Konservierungsmittel für Fleisch, Gemüse etc. eignen, indem dieselben in einer nur wenig Schwefelkohlenstoffdampf enthaltenden Atmosphäre in hohem Grade der Fäulnis widerstehen.

Er dient auch zur Bereitung des zur Füllung von Brandgeschossen verwendeten sog. phönikischen Feuers [2]) und mit Stickstoffdioxyd zusammen verbrannt, zur Erzeugung eines besonders chemisch wirksamen und daher zum Photographieren bei Nacht geeigneten Lichtes [3]).

Die Benützung des Schwefelkohlenstoffs in der Technik und dem Laboratorium nimmt aber von Jahr zu Jahr noch zu, so dass seine Verwendbarkeit eine äusserst grosse ist [4]).

[1]) Siehe Erkl. 1617.
[2]) „ „ 1618.
[3]) „ Experiment 307.
[4]) „ Erkl. 1619.

Frage 603. Wie kann man die Erzeugung von chemisch wirksamem Licht durch Verbrennen von Schwefelkohlenstoff mit Stickstoffdioxyd in einer praktisch verwertbaren Weise experimentell zeigen?

Erkl. 1620. Das aus Platinblech hergestellte Ende der Röhre, mittels welcher der Schwefelkohlenstoffflamme Stickstoffdioxydgas zugeführt wird, muss etwas über die Dochthülse hervorragen. Wäre nämlich dieser Röhrenteil aus Glas, so würde er bald zuschmelzen oder wenigstens zerspringen.

Erkl. 1621. Zur Ansammlung von Stickstoffdioxyd eignen sich am besten Glasgasometer (siehe Erkl. 98 und Fig. 15), da aus Metall dargestellte Gasometer von der Salpetersäure,

Antwort. Experiment 307. Man schraube von dem Oelbehälter einer mit Rundbrenner versehenen, neuen, kleinen Petroleumlampe denjenigen Teil ab, welcher den Cylinder und die Glocke trägt, siehe Fig. 336, und fülle dann das Glasgefäss etwa $^1/_3$ voll mit Schwefelkohlenstoff. Hierauf befestige man vermittels eines vorher in den Dochtträger des Lampengefässes geschobenen durchbohrten Korks eine rechtwinklig gebogene und oben durch ein zusammengerolltes Stückchen Platinblech verlängerte Glasröhre [1]), die mit einem Glasgasometer [2]) verbunden ist, welcher

[1]) Siehe Erkl. 1620.
[2]) „ „ 1621.

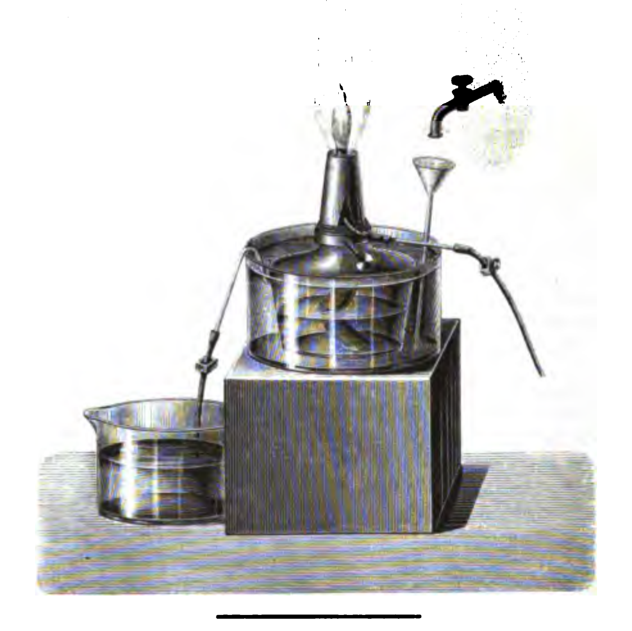
welche sich durch die Berührung von lufthaltigem Wasser mit Stickstoffdioxyd bildet, stark angegriffen werden.

Erkl. 1622. Eine dem durch die Fig. 336 dargestellten Apparat ähnliche Lampe, die sog. photographische oder *Sell*sche Lampe, welche das Schwefelkohlenstoff-Stickstoffdioxyd-Licht in konstanter und leicht zu regulierender Weise herzustellen gestattet, hat sich *E. Sell* in England patentieren lassen.

Stickstoffdioxydgas enthält. Alsdann stelle man den Apparat in eine Kühlvorrichtung, bei welcher fortwährend neues Wasser zufliesst und das bereits erwärmte abläuft, und entzünde nun den Docht. Leitet man dann einen entsprechend starken Stickstoffdioxydgasstrom in die Flamme, so brennt dieselbe mit prächtig hellblauem und glänzendem Licht, bei welchem sich auch während der Nacht photographische Aufnahmen herstellen lassen[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1622.

Figur 336.



4). Ueber die Entdeckung des Schwefelkohlenstoffs im allgemeinen.

Frage 604. Was ist über die Entdeckung des Schwefelkohlenstoffs zu erwähnen?

Antwort. Der Schwefelkohlenstoff wurde in flüssigem [1]) Zustand zuerst von *Limpadius*[2]) in Freiberg 1796, als er Schwefelkies mit Kohlen glühte, zufällig erhalten und dann in seinen Eigenschaften beschrieben. Es gelang ihm aber vor 1803 nicht wieder, auf diese Weise jene neue Verbindung herzustellen, während unterdessen *Clément* und *Desormes* diesen

[1]) Siehe Erkl. 1623.
[2]) „ „ 1624.

Erkl. 1623. Nach einigen Autoren soll der Schwefelkohlenstoff zuerst von *Scheele*, jedoch noch unsicher und nur als Dampf, bei der Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen beobachtet worden sein.

Erkl. 1624. *Aug. Wilh. Limpadius*, geboren zu Hehlen in Braunschweig am 9. April 1772, gestorben zu Freiberg am 13. April 1842, war erst Apotheker, dann Professor der Chemie an

der Bergakademie zu Freiberg und hatte sich in der Physik, Chemie und dem Berg- und Hüttenwesen sehr verdient gemacht.

Erkl. 1625. Der Naturforscher *Louis Nicolas Vauquelin* ist geboren am 16. Mai 1763 in St. André d'Hébertot, Depart. Calvados, und gestorben daselbst am 14. November 1829.

Erkl. 1626. Die technische Wichtigkeit und vielseitige Verwendbarkeit des Schwefelkohlenstoffs wurde bereits von dem Entdecker desselben, *Limpadius*, der ihn unter anderem schon zur Bereitung von Bernstein- und Mastixfirnissen, von Kitten und zur Bearbeitung von Kautschuk empfohlen hatte, vorhergesehen.

Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in der Industrie in grösserem Massstabe wurde 1843 von *Jesse Fisher* in Birmingham zuerst eingeführt, dessen Beispiel *E. Deiss* und *Seyfferth* in Braunschweig bald nachfolgten.

Körper auch bei der Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen erhielten und ihm den Namen Schwefelkohlenstoff gaben. Ueber die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs war man lange Zeit in Zweifel. *Clément* und *Desormes* erklärten ihn als eine Verbindung von Schwefel und Kohlenstoff, während *Berthollet*, unterstützt von *Vauquelin*, behauptete, dass dieser neu erhaltene Körper nur Schwefel und Wasserstoff enthalte, und 1811 *Cluzel* sogar eine Untersuchung an die französische Akademie einreichte, nach welcher die nun Schwefelalkohol genannte Flüssigkeit aus Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt sein sollte.

Vauquelin[1]) stellte darauf hin wieder erneute Versuche an und bestätigte dann 1812, in Uebereinstimmung mit *Berzelius* und *Marcet*, die von *Clément* und *Desormes* gefundene wahre Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1625.
[2]) „ „ 1626.

c). Ueber die Sulfokohlensäure im allgemeinen.

Formel = H_2CS_3. Molekulargewicht = 110.

Frage 605. Was ist hauptsächlich von der Sulfokohlensäure zu bemerken?

Antwort. Die Sulfokohlensäure [1]) lässt sich nicht direkt aus ihren Elementen, sondern nur indirekt und zwar durch Zersetzen ihrer Salze, der sog. Sulfo- oder Thiokarbonate, mittels stärkerer Säuren erhalten.

Versetzt man nämlich eine kalte und konzentrierte Lösung von sulfokohlensaurem Natrium oder Kalium mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich eine dunkelgelbe, durchdringend widerlich riechende, sauer reagierende und schwere, öläbnliche Flüssigkeit ab, welche aus freier Sulfokohlensäure besteht:

$$Na_2CS_3 + 2HCl = H_2CS_3 + 2NaCl$$

Sulfokohlensaures Natrium, Chlorwasserstoff, Sulfokohlensäure, Chlornatrium

[1]) Siehe Erkl. 1627.

Erkl. 1627. Analog wie vom Kohlendioxyd (CO_2) leitet sich auch von dem Kohlendisulfid oder Schwefelkohlenstoff (CS_2) eine Säure ab, d. i. die Sulfokohlensäure (H_2CS_3). Man kann daher ähnlich wie man das Kohlendioxyd (CO_2) als Anhydrid der hypothetischen Kohlensäure (H_2CO_3) betrachtet, auch den Schwefelkohlenstoff oder das Kohlendisulfid (CS_2) als das Anhydrid der Sulfokohlensäure (H_2CS_3) auffassen. Dementsprechend vereinigt sich denn auch der Schwefelkohlenstoff mit Metallsulfiden und bildet sog. Sulfo- oder Thiokarbonate (s. Erkl. 1629).

Vermischt man z. B. eine konzentrierte Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfid mit Schwefelkohlenstoff, so wird derselbe unter Bildung des entsprechenden Sulfokarbonats aufgelöst:

$$CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3$$

Schwefelkohlenstoff, Natriumsulfid, Sulfokohlensaures Natrium

Aber auch bei einer längeren Berührung von Schwefelkohlenstoff mit konzentrierten Lö-

sungen von Alkalimetallhydroxyden entstehen allmählich neben Wasser und kohlensauren Alkalien stets sulfokohlensaure Salze:

$$6KOH + 3CS_2 = 3H_2O + K_2CO_3 + 2K_2CS_3$$

Kaliumhydroxyd	Schwefelkohlenstoff	Wasser	Kohlensaures Kalium	Sulfokohlensaures Kalium

Erkl. 1628. Die Sulfokohlensäure führt auch noch die Bezeichnungen: Sulfocarbonsäure, Thiokohlensäure und Thiocarbonsäure.

Erkl. 1629. Von den Sulfokarbonaten sind die der Alkalimetalle, sowie die des Baryums, Strontiums und Calciums in Wasser leicht, hingegen die der schweren Metalle wenig oder gar nicht löslich. Sämtliche Sulfokarbonate zersetzen sich beim Erwärmen über 60° sowie bei längerer Einwirkung von atmosphärischer Luft unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff bezw. von Schwefel in kohlensaure Salze.

Die Sulfokarbonate der schweren Metalle scheiden sich aus, wenn man Lösungen von Sulfokarbonaten mit solchen von Sauerstoffsalzen oder Chloriden der schweren Metalle mischt.

Die Sulfokohlensäure (H_2CS_3) ist höchst unbeständig und zerfällt bereits bei gelinder Wärme in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff:

$$H_2CS_3 = CS_2 + H_2S$$

Sulfokohlensäure	Schwefelkohlenstoff	Schwefelwasserstoff

Als freie Säure hat die Sulfokohlensäure[1]) nur eine wissenschaftliche Bedeutung, während von ihren Salzen hauptsächlich die Kaliumverbindung an einigen Orten als Mittel zur Tilgung von Reblausinfektionen Anwendung findet.

[1]) Siehe Erkl. 1628.

d). Ueber das Sulfokarbonylchlorid im allgemeinen.

Formel = $CSCl_2$. Molekulargewicht = 115.

Frage 606. Was ist von dem Sulfokarbonylchlorid im wesentlichen zu erwähnen?

Antwort. Das Sulfokarbonylchlorid[1]) entsteht unter anderm nach *Kolbe*, wenn längere Zeit trockenes Chlor auf Schwefelkohlenstoff einwirkt[2]):

$$CS_2 + 2Cl_2 = SCl_2 + CSCl_2$$

Schwefelkohlenstoff	Chlor	Schwefeldichlorid	Sulfokarbonylchlorid

Es stellt eine schwere, gewöhnlich lebhaft rot gefärbte und leicht bewegliche, ölähnliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht, bei 70° siedet und stechend scharf, erstickend und phosgenähnlich[3]) riecht. Im Lichte längere Zeit aufbewahrt und dann der Winterkälte ausgesetzt, scheidet das Sulfokarbonylchlorid ($CSCl_2$) grosse farblose Kristalle ab, die aus einem Sulfokarbonylchlorid bestehen, welches ein höheres Molekulargewicht [$(CSCl_2)n$] und einen schwachen, von dem des Sulfokarbonylchlorids völlig verschiedenen Geruch besitzt. Die letztere

Erkl. 1630. Das Sulfokarbonylchlorid ($CSCl_2$) führt noch die Namen: Karbothionyldichlorür, Sulfokarboxyldichlorid, Thiokarbonylchlorid und Thiophosgen.

Erkl. 1631. Das Sulfokarbonylchlorid ($CSCl_2$) lässt sich nach Professor Dr. *Rathke* in Halle leichter und reiner als auf dem von *Kolbe* angegebenen Wege durch Zersetzen von Perchlormethylmercaptan mittels feinstzerteilten, sog. molekularen Silbers (s. Erkl. 1632) darstellen:

$$CSCl_4 + Ag_2 = CSCl_2 + 2AgCl$$

Perchlormethylmercaptan	Silber	Sulfokarbonylchlorid	Chlorsilber

[1]) Siehe Erkl. 1630.
[2]) „ „ 1631.
[3]) „ Antw. der Frage 489.

Erkl. 1632. Feinstzerteiltes, sog. molekulares Silber wird erhalten, wenn man gefälltes Chlorsilber mittels Wasserstoff reduziert:

$$2\,AgCl + H_2 = Ag_2 + 2\,HCl$$

Chlorsilber — Wasserstoff — Silber — Chlorwasserstoff

(Siehe die Antworten der Fragen 87 und 88.)

kristallinische Modifikation des Sulfokarbonylchlorids $(CSCl_2)n$ ist an der Luft beständig, lässt sich mittels Wasserdampf unzersetzt verflüchtigen, schmilzt bei 112,5 und geht bei längerem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 180° wieder in die ursprüngliche rote flüssige Form über, aus welcher sie entstanden ist.

Das Sulfokarbonylchlorid wird im grossen dargestellt und dient zur Bereitung von Anilinfarben.

---

e). Ueber das Kohlenoxysulfid oder Karbonylsulfid im allgemeinen.

Formel = CSO oder COS. Molekulargewicht = 60.

Frage 607. Was ist von dem Kohlenoxysulfid besonders bemerkenswert?

Antwort. Das Kohlenoxysulfid, welches sich nach *Than* auch natürlich in den Gasen der Vulkane und in den Thermalquellen zu Korkány im Baranyaer Komitat, sowie in der kalten Schwefelquelle zu Paród vorfindet, kann auf die mannigfachste Weise erhalten werden. So bildet es sich unter anderm:

a). Wenn Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine rot glühende Porzellanoder Glasröhre geleitet, oder gemischt von elektrischen Funken durchschlagen werden[1]):

$$2\,CO + S_2 = 2\,CSO$$

Kohlenoxyd — Schwefel — Kohlenoxysulfid

b). Wenn Schwefelcyankalium mit einer verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure, erwärmt wird[2]):

$$2\,K(SCN) + 2\,H_2SO_4 + 2\,H_2O =$$

Schwefelcyankalium — Schwefelsäure — Wasser

$$2\,CSO + K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Kohlenoxysulfid — Schwefelsaures Kalium — Schwefelsaures Ammonium

c). Wenn in gelinder Wärme Schwefelsäureanhydrid auf Schwefelkohlenstoff einwirkt[3]):

Erkl. 1633. Das Kohlenoxysulfid bildet sich nach *Cossa* unter anderm auch, wenn trockenes Kohlensäureanhydrid mit siedendem Schwefel in Berührung kommt, oder wenn elektrische Funken durch ein Gemisch von Schwefelsäureanhydrid und Schwefeldampf geleitet werden:

$$4\,CO_2 + 3\,S_2 = 4\,CSO + 2\,SO_2$$

Kohlensäureanhydrid — Schwefel — Kohlenoxysulfid — Schwefeldioxyd

Erkl. 1634. Um Kohlenoxysulfid durch Zersetzung von Schwefelcyankalium mittels Säure zu erhalten, kann man wie folgt verfahren: Man stelle sich eine Mischung von 4 Volumen Wasser und 5 Volumen konzentrierter Schwefelsäure dar, trage nach dem Erkalten in dieselbe soviel Schwefelcyankalium ein, dass die Masse gerade noch flüssig bleibt, und mässige oder unterstütze die Gasentwicklung durch Abkühlen bezw. Erwärmen des Gemisches. Das sich dann in reichlichem Strome entwickelnde Kohlenoxysulfidgas wird zur Reinigung von etwas Blausäure, Ameisensäure und Schwefelkohlenstoff, sowie zur Absorption von Wasserdampf durch drei U-Röhren geleitet, von welchen die erste Baumwolle, die mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben ist, die zweite fein zerschnittenes Kautschuk und die dritte Chlorcalcium enthält und über Quecksilber aufgefangen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass sich auf diesem Wege kein reines, sondern nur ein mit andern Zersetzungsprodukten vermischtes Kohlenoxysulfidgas gewinnen lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1633.
[2]) „ „ 1634.
[3]) „ „ 1635a.

$$2CS_2 + 2SO_3 = 2CSO + 2SO_2 + S_2$$

Schwefelkohlenstoff, Schwefelsäureanhydrid, Kohlenoxysulfid, Schwefligsäureanhydrid, Schwefel

Das Kohlenoxysulfid (CSO) ist, vollkommen rein [1]), ein farb- und geruchloses Gas von 2,1046 spezif. Gewicht und schwach saurer Reaktion.

Es lässt sich an der Luft leicht entzünden und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlen- und Schwefeldioxyd, bildet aber mit reinem Sauerstoff explosible Gasgemische:

$$2CSO + 3O_2 = 2CO_2 + 2SO_2$$

Kohlenoxysulfid, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd

während es sich bei Rotglut in Kohlenmonoxyd und Schwefel dissociiert:

$$2CSO = 2CO + S_2$$

Kohlenoxysulfid, Kohlenmonoxyd, Schwefel

Von Wasser wird das Kohlenoxysulfid in gleichem Volumen absorbiert, zersetzt sich aber bald mit demselben in Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff:

$$CSO + H_2O = CO_2 + H_2S$$

Kohlenoxysulfid, Wasser, Kohlensäureanhydrid, Schwefelwasserstoff

Das Kohlenoxysulfid wurde von *C. Than* 1867 entdeckt und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 1635 b.

Erkl. 1635 a. Kohlenstoffoxysulfid bildet sich unter anderm auch noch beim Erhitzen von Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Glasröhren auf 110°:

$$CO(NH_2)_2 + CS_2 = COS + (CN)SNH_4$$

Harnstoff, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Schwefelcyanammonium

und von Oxamid mit Schwefelkohlenstoff auf 200 bis 210°:

$$C_2O_2(NH_2)_2 + CS_2 = (CN)SNH_4 + CO + COS$$

Oxamid, Schwefelkohlenstoff, Schwefelcyanammonium, Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid

Erkl. 1635 b. In den meisten Lehrbüchern ist angeführt, dass das Kohlenoxysulfid einen aromatischen, an Harn und entfernt an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch besitze. Da aber ganz reines Kohlenoxysulfidgas vollkommen farb- und geruchlos ist, so können sich diese Angaben nur auf ein ungenügend gereinigtes Produkt beziehen.

K. Ueber das Selen.

Symbol = Se. Atomgewicht = 79. (Zwei-, vier- und sechswertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Selens im allgemeinen.

Frage 608. Wie findet sich das Selen in der Natur?

Antwort. Das Selen [1]) findet sich in der Natur zwar sehr verbreitet, jedoch überall nur in geringer Menge und meist in Form von Verbindungen. Als solches kommt das Selen neben Schwefelselen, Selenkadmium und Seleneisen im Riolith

[1]) Siehe Erkl. 1636.

Erkl. 1636. Die Bezeichnung „Selen“ (lateinisch = Selenium, englisch = Selen und französisch = Seléne) kommt von dem griechischen σελήνη (Selene) = der Mond. Nach einigen soll der Entdecker dieses Elements, *Berzelius*, dasselbe Selen genannt haben, weil es

mit Tellur, dessen Name von tellus = die Erde abgeleitet, sehr ähnlich ist und häufig mit demselben zusammen vorkommt, und nach andern, weil in der Natur das Selen den Schwefel, wie der Mond die Erde begleitet.

Erkl. 1637. Von selenhaltigen Mineralien finden sich bei Tilkerode am Harz: Clausthalit (Selenblei) = PbSe; Tiemannit (Selenquecksilber) = HgSe; Onofrit = HgSe + 4HgS; Lerbachit = (HgPb)Se; Selensilber = Ag_2Se; Selenkupfer = Cu_2Se; Zorgit (Selenkupferblei) = $2PbSe + 9Cu_2Se$ und einige hiervon bei Zorge und Clausthal am Harz, sowie bei Hildburghausen in Thüringen. Ausserdem kommen von Selenmetallen bei Scrikerum in Schweden: Eukairit = $Cu_2Se + AgSe$ und Crookesit = $(Cu_2Th_2Ag_2)Se$, und bei San Onofre in Mexiko: Onofrit vor.

und als Verbindung in verschiedenen, in der Regel der Bergart in kleineren Teilen eingesprengter Mineralien vor[1]).

In neuerer Zeit wurde dieses Element in reichlicheren Mengen als Clausthalit von 28,8 % bei Cacheuta in Argentinien und als Selenwismutglanz von 24,1 % Selengehalt in Mexiko gefunden.

Das Selen bildet einen selten fehlenden Begleiter des Schwefels und seiner Verbindungen. So ist es in dem vulkanischen Schwefel der Liparischen Inseln und den Sulfataren Neapels, sowie in vielen Schwefelkiesen enthalten, aus welchen es sich beim Verbrennen oder Rösten bezw. Verhütten zusammen mit andern mechanisch mitgerissenen Körpern in den Kanälen und Bleikammern als Flugstaub bezw. Bleikammerschlamm absetzt.

[1]) Siehe Erkl. 1637.

2). Ueber die Gewinnung des Selens im allgemeinen.

Frage 609. Wie wird das Selen gewonnen?

Antwort. Das Selen, zu dessen Darstellung vorzugsweise der Schlamm aus den der Vorkammern Schwefelsäurefabriken[1]), der Flugstaub der Mansfelder Hüttenwerke[2]) und in neuerer Zeit auch die selenreicheren Mineralien etc. benützt werden, wird unter anderem wie folgt gewonnen:

1). Aus Bleikammerschlamm und Flugstaub. Man wäscht das Material mit Wasser aus und kocht es dann unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure. Es oxydiert sich dann alles Selen und geht als Selensäure in Lösung:

$$\underset{\text{Selen}}{Se_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO} + \underset{\text{Selensäure}}{2H_2SeO_4}$$

Hierauf verjagt man durch längeres Erhitzen die noch überschüssige Salpetersäure in der Lösung, fügt dann zu letzterer konzentrierte Chlorwasserstoffsäure und erwärmt wieder einige Zeit zum

[1]) Siehe Erkl. 1638.
[2]) „ „ 1639.

Erkl. 1638. Werden bei der Schwefelsäurefabrikation selenhaltige Schwefelmetalle (Schwefelkiese), welche meistens kleine Mengen des dem Schwefeleisen isomorphen Seleneisens und anderer Selenmetalle enthalten, durch Erhitzen im Luftstrome (Rösten) oxydiert, oder wird selenhaltiger Schwefel verbrannt, so entweicht neben dem Schwefeldioxyd auch Selendioxyd.

Da letzteres aber, wenn mit Schwefeldioxyd vermischt, beim Zusammentreffen mit Feuchtigkeit reduziert wird, so setzt sich das Selen zusammen mit andern mechanisch mitgerissenen Körpern, zum Teil schon in den Kanälen als Flugstaub und zum Teil in den Bleikammern als sogen. Kammerschlamm ab:

$$\underset{\text{Selendioxyd}}{2SeO_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{4SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} + \underset{\text{Selen}}{Se_2}$$

Der Selengehalt des so entstehenden Bleikammerschlamms ist aber sehr verschieden und erreicht nur in seltenen Fällen 10 %.

Erkl. 1639. Beim Rösten des Kupfersteins, Rohsteins und Spursteins auf dem Hüttenwerke der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft in Eisleben setzt sich in dem circa 35 Meter hohen Schornstein des Röstofens ein sehr selenreicher Flugstaub als

schwarze feuchte Masse ab. So wurden auf diesem Hüttenwerke gewonnen: 1875 an reinem Selen = 2,378 kg à 151,26 Mk. und an Selenflugstaub = 4,5 kg à 27,11 Mk., 1876 an Selenflugstaub = 37,7 kg à 28 Mk. In der Gottesbelohnungshütte bei Hettstädt wird jetzt beim Rösten des 75 % Kupfer enthaltenden Spursteins zum Zwecke der Entsilberung ein Flugstaub erhalten, der nach dem Auslaugen mit Wasser einen Rückstand hinterlässt, aus welchem durch einfache Destillation 20 bis 22 % Selen erhalten werden.

Erkl. 1640. Sowohl der Selenschlamm und Selenflugstaub wie auch die Selenmineralien können noch nach verschiedenen anderen Methoden auf Selen verarbeitet werden.

So kann man unter anderm das mit Wasser ausgelaugte selenhaltige Material mit salzsäurehaltiger Salpetersäure digerieren, die breiige Masse mit Schwefelsäure versetzt eindampfen, den Rückstand mit Wasser ausziehen, die Lösung mit kohlensaurem Natrium zuerst neutralisieren und dann noch etwas übersättigen, hierauf filtrieren und zum Trocknen eindampfen, die zurückbleibende Salzmasse mit gleichem Gewicht Chlorammonium vermischt in einer Porzellanschale so lange rösten, bis das nunmehr entstandene selenigsaure Ammonium in Wasser, Ammoniak, Stickstoff und Selen zerfallen, bezw. bis die Masse braun geworden ist:

$$\underset{\text{Selenigsaures Ammonium}}{6(NH_4)_2SeO_3} = \underset{\text{Wasser}}{18H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{4NH_3} + \underset{\text{Stickstoff}}{4N_2} + \underset{\text{Selen}}{3Se_2}$$

Laugt man dann die letztere mit Wasser aus, so bleibt Selen zurück.

Kochen, so dass die Selensäure unter Chlorentwicklung und Bildung von Wasser in selenige Säure übergeführt wird:

$$\underset{\text{Selensäure}}{2H_2SeO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl} = \underset{\text{Chlor}}{2Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Selenige Säure}}{2H_2SeO_3}$$

Alsdann filtriert man die so erhaltene Lösung von seleniger Säure und sättigt dieselbe unter gelindem Erwärmen mit Schwefeldioxydgas. Letzteres reduziert dann die selenige Säure zu Selen, welches sich in Form eines schön rot gefärbten Pulvers ausscheidet, das sich aber beim Erwärmen schon unterhalb 100° zu einer schwarzen amorphen Masse zusammenballt:

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{2H_2SeO_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{4SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} + \underset{\text{Selen}}{Se_2}$$

2). Aus Clausthalit oder Selenblei. Man zerkleinert das Mineral und erwärmt es zunächst mit Salpetersäure. Es löst sich dann vorzugsweise selenigsaures Blei auf, während die übrigen mineralischen Bestandteile grösstenteils zurückbleiben:

$$\underset{\text{Selenblei}}{PbSe} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Selenigsaures Blei}}{PbSeO_3} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Hierauf giesst man die Flüssigkeit vom Ungelösten ab, dampft dieselbe zur Verflüchtigung der Salpetersäure ein und digeriert den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Es bleibt dann unlösliches schwefelsaures Blei zurück, während selenige Säure gelöst:

$$\underset{\text{Selenigsaures Blei}}{PbSeO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Blei}}{PbSO_4} + \underset{\text{Selenige Säure}}{H_2SeO_3}$$

und später durch eingeleitetes Schwefeldioxydgas zu Selen reduziert wird[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1640.

3). Ueber die Eigenschaften des Selens im allgemeinen.

Frage 610. Welche Eigenschaften sind hauptsächlich für das Selen charakteristisch?

Antwort. Das Selen (Se) tritt gleich dem Schwefel in mehreren allotropen Modifikationen auf, von welchen zwei in Schwefelkohlenstoff löslich und die Elektricität nicht leiten, während zwei andere in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslick sind, dagegen die Elektricität leiten [1]).

1). Als amorphes Selen wird das Selen erhalten, wenn es geschmolzen und dann wieder schnell abgekühlt wird. Es bildet dann eine dunkelbraune bis schwärzliche, glasähnliche, schwach metallglänzende Masse von muscheligem Bruche und 4,25 bis 4,3 spezif. Gewicht, welche in dünnen Schichten rubinrot durchscheinend ist, die Elektricität nicht leitet, sich in Schwefelkohlenstoff löst und keinen bestimmten Schmelzpunkt hat, sondern bereits unterhalb 100° weich, aber erst oberhalb 200° vollkommen flüssig wird.

2). In der kristallinischen und löslichen Modifikation scheidet sich das Selen in Form durchsichtiger, glänzender, roter Blättchen oder in derberen, schwarzen Körnern aus, wenn eine heiss gesättigte Lösung des amorphen Selens in Schwefelkohlenstoff abgekühlt wird. Es hat dann ein spezif. Gewicht von 4,5, schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 200°, kristallisiert im klinorhombischen System und leitet die Elektricität nicht.

3). In unlösliches, metallisches oder graues Selen geht sowohl das amorphe wie auch das kristallinische und lösliche Selen über, wenn sie längere Zeit mässig erwärmt werden. Beim amorphen Selen vollzieht sich diese Umwandlung bei 97° unter plötzlicher Steigerung der Temperatur auf 200°. Das metallische oder graue Selen bildet eine kristallinisch-körnige, bläulichbraune oder grauschwarze, stark metallisch glänzende und etwas hämmerbare Masse, leitet die Elektricität, hat ein

[1]) Siehe Erkl. 1641.

Erkl. 1641. *Rammelsberg* unterscheidet die vier Modifikationen des Selens wie folgt:

Modifikation:	Spezif. Gewicht:	Farbe:	In Schwefelkohlenstoff:
1). Amorph . .	4,3	rot	löslich
2). Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert	4,46—4,5	rot	löslich
3). Körniges (metallisches)	4,4—4,5	grau	unlöslich
4). Blätteriges	4,8	fast schwarz	unlöslich

während *Rathke* die Modifikationen des Schwefels denen des Selens nach ihren spezif. Gewichten folgendermassen gegenüberstellt:

Schwefel:	Spezif. Gew.:	Selen:	Spezif. Gewicht:
In Schwefelkohlenstoff unlöslicher (amorpher)	1,91	amorphes rotes	4,26
Monokliner (prismatischer) . . .	1,96	kristallisiertes rotes	4,46—4,51
Rhombischer (oktaëdrischer) . .	2,07	schwarzes (körniges)	4,80—4,81

Erkl. 1642. Das Leitungsvermögen des Selens wird ausser vom Lichte auch von der Temperatur beeinflusst. Schon *Hittorf* fand, dass amorphes Selen die Elektricität nicht, kristallinisches aber wenig leitet, dass aber die Leitungsfähigkeit mit der Temperatur rasch steigt. Nach den Untersuchungen von *Draper* und *Moss* beginnt das amorphe Selen, wenn es rasch erhitzt wird, zwischen 165 bis 175° den elektrischen Strom zu leiten. Das Leitungsvermögen steigt dann bis zum Siedepunkt und fällt wieder rasch, sobald dieser überschritten ist. Die Leitungsfähigkeit des kristallinischen

spezif. Gewicht von 4,5, schmilzt bei 217° und ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In dieser Modifikation zeigt das Selen die merkwürdige Eigenschaft, im Licht ein weit besserer Leiter der Elektricität zu sein, als im Dunkeln. Sein Leitungsvermögen ist im zerstreuten Tageslicht doppelt und im direkten Sonnenlicht zehnmal so gross, als bei Lichtabschluss, und nimmt seine Leitungsfähigkeit auch ganz regelmässig mit dem Lichte ab und zu[1]).

4). Als unlösliches, schwarzes oder blätteriges Selen scheidet sich das Selen aus den wässerigen Lösungen von Selenkalium infolge Oxydation durch Atmosphärsauerstoff aus:

$$2K_2Se + 2H_2O + O_2 = 4KOH + Se_2$$

Selenkalium	Wasser	Sauerstoff	Kaliumhydroxyd	Selen

In dieser Modifikation bildet es schwarze mikroskopische Blättchen und hat ein spezif. Gewicht von 4,8.

Die erste und zweite Modifikation des Selens gehen bei 90 bis 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch Schmelzen und rasches Abkühlen in die erste.

Alle Modifikationen des Selens werden vom Chlorselen[2]) in reichlichem Masse gelöst, beim Abkühlen aber als unlösliches schwarzes oder blätteriges Selen ausgeschieden.

Das Selen löst sich in kalter, stark konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe und fällt bei Wasserzusatz stets als rotes amorphes Pulver aus[3]).

Es siedet unterhalb 700° und bildet dann einen dunkelgelben Dampf, dessen Dichte bei 860° = 7,67, bei 1040° = 6,37 und bei 1420° = 5,68 ist und dann konstant bleibt, mithin wie beim Schwefel mit steigender Temperatur abnimmt.

Der Selendampf verdichtet sich zu roten Selenblumen und verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme und unter Verbreitung eines an faulenden

[1]) Siehe Erkl. 1642.
[2]) „ „ 1643.
[3]) „ „ 1644.

Selens wächst proportional mit der Temperatur bis zum Schmelzpunkt (217°), nimmt dann rasch ab und hört bei 250° ganz auf. Nach *Siemens* geht auch das Selen bei längerem Erhitzen auf 200° in eine Modifikation über, die ähnlich wie die Metalle beim Erwärmen die Elektricität schlechter leitet. Dieser sog. metallische Zustand des Selens hält aber nicht lange an, indem ein derartig modifiziertes Selen nach der Abkühlung langsam wieder in kristallinisches übergeht.

Erkl. 1643. Nach *Rathke* werden alle Selenmodifikationen auch von Selenaethyl $Se(C_2H_5)_2$ in geringer, aber anscheinend gleicher Menge gelöst.

Erkl. 1644. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Selen mit dunkelgrüner Farbe und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser grösstenteils und unverändert wieder aus. Wird aber eine so erhaltene dunkelgrüne Selenlösung zum Kochen erhitzt, so entfärbt sich dieselbe unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und gibt dann mit Wasser keinen Selenniederschlag mehr.

Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich nach *Weber* das Selen zu Selenschwefeltrioxyd ($SeSO_3$).

Rettig erinnernden Geruches zu Selendioxyd:

$$\underset{\text{Selen}}{Se_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O_2} = \underset{\text{Selendioxyd}}{2\,SeO_2}$$

In chemischer Beziehung verhält sich das Selen wie der Schwefel. Es geht mit den meisten Metallen, beim Erwärmen zuweilen unter Feuererscheinung, Verbindungen ein, vereinigt sich mit den Halogenen, mit Phosphor etc. ziemlich leicht und lässt sich mit Schwefel in jedem Verhältnis zusammenschmelzen.

---

4). Ueber die Verwertung des Selens im allgemeinen.

Frage 611. Was ist von der Verwertung des Selens zu bemerken?

Erkl. 1645. Das von *Bell* erfundene „Photophon" (griech. „Lichtsprecher") ist ein Apparat, mit welchem man die menschliche Stimme mit Hilfe der Lichtstrahlen auf grössere Entfernungen ohne Leitungsdrähte hörbar machen kann. — An der einen Station befindet sich nämlich ein biegsamer, ebener und versilberter kleiner Spiegel, auf welchen die Lichtstrahlen durch eine gegen die Sonne geneigte Linse gesammelt und dann, nachdem dieselben von diesem wieder zurückgeworfen, durch eine zweite Linse parallel gemacht, einem Hohlspiegel an der andern Station zugesandt werden. In dem Brennpunkt des Hohlspiegels der Empfangstation ist ein mit lichtempfindlichem Selen überzogenes Glimmerblättchen, die sog. Selenzelle oder das Phonophon befestigt, welches in die Leitung einer galvanischen Batterie eingeschaltet ist, die mit einem gewöhnlichen Telephon in Verbindung steht. In dem Masse nun als an der einen Station der ebene Spiegel beim Sprechen durch die Schallwellen zum Erzittern gebracht wird, in dem Masse wird auch die Intensität der auf das Selenblättchen geworfenen Lichtstrahlen und infolgedessen auch die Intensität des die Telephonspirale durchfliessenden Stromes geändert, so dass auch die Telephonmembrane entsprechend zum Schwingen und Tönen kommt.

Antwort. Das Selen (Se), welches bisher hauptsächlich nur ein wissenschaftliches Interesse hatte, findet in neuerer Zeit, wegen der Abhängigkeit seines Leitungsvermögens für den elektrischen Strom, sowohl von der Menge des darauf fallenden Lichts, wie auch von der Temperatur eine grosse Beachtung.

So benützt man jetzt schon in der optischen Telegraphie eine Modifikation des Selens zur Anfertigung des sogen. Phonophons mit gutem Erfolg [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1645.

---

5). Ueber die Entdeckung des Selens im allgemeinen.

Frage 612. Was ist von der Entdeckung des Selens hervorzuheben?

Antwort. Das Selen (Se) wurde 1817 von *Berzelius* in dem Bodensatz der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu

Gripsholm entdeckt, wo man Schwefel, welcher beim Rösten von Fahluner Schwefelkies erhalten wurde, zur Erzeugung von Schwefeldioxyd verbrannte. Es verbreitete nämlich der Bleikammerschlamm vor der Löthrohrflamme den Geruch faulenden Rettigs, welchen man damals noch als eine nur dem Tellur zukommende charakteristische Eigenschaft ansah. Nach einer genaueren Untersuchung kam man aber zu der Ueberzeugung, dass in dem Schwefelsäureschlamme nicht Tellur, sondern ein bis dahin unbekanntes Element enthalten sei und gab ihm, entsprechend dem Vorschlage des Entdeckers *Berzelius*, den Namen „Selen“.

31). Ueber die chemische Verbindung des Selens mit Wasserstoff.

Frage 613. Was ist über die Verbindbarkeit des Selens mit Wasserstoff im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1646. Der Selenwasserstoff wird unter anderem auch noch Selenwasserstoffsäure und Wasserstoffselenid genannt.

Antwort. Selen und Wasserstoff verbinden sich nur in einem einzigen Verhältnis miteinander und zwar direkt zu der dem Schwefelwasserstoff analog zusammengesetzten Verbindung: H_2Se, d. i. Selenwasserstoff [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1646.

Ueber den Selenwasserstoff im allgemeinen.

Formel = H_2Se. Molekulargewicht = 81.

Frage 614. Wie kann man den Selenwasserstoff darstellen?

Erkl. 1647. Das Seleneisen (FeSe) kann ähnlich wie das Schwefeleisen (FeS) durch Erhitzen von Eisenfeile mit Selen gewonnen werden.

Erkl. 1648. Der Selenwasserstoff bildet sich unter anderem auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf Selen und von Wasser oder Alkohol auf Selenphosphor:

$$\underset{\text{Jodwasserstoff}}{4HJ} + \underset{\text{Selen}}{Se_2} = \underset{\text{Jod}}{2J_2} + \underset{\text{Selenwasserstoff}}{2H_2Se}$$

$$\underset{\text{Selenphosphor}}{P_2Se_5} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{2HPO_3} + \underset{\text{Selenwasserstoff}}{5H_2Se}$$

Letztere Methode ist nach *Berzelius* die beste zur Darstellung des reinen Gases in grösserem Massstabe.

Antwort. Der Selenwasserstoff (H_2Se) kann sowohl auf direktem wie auf indirektem Wege dargestellt werden.

Direkt wird der Selenwasserstoff erhalten, wenn man über Selen, welches in einer Kugelröhre bis zum Verdampfen erhitzt ist, einen Strom trockenen Wasserstoffs leitet:

$$\underset{\text{Selen}}{Se_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H_2} = \underset{\text{Selenwasserstoff}}{2H_2Se}$$

und indirekt, wenn man Selenmetalle, z. B. Seleneisen [1]), Selenzink oder Selenkalium mit verdünnter Säure zersetzt [2]):

[1]) Siehe Erkl. 1647.
[2]) „ „ 1648.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



537. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 536. — Seite 609—624. Mit 1 Figur.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.
Fortsetzung von Heft 536. — Seite 609—624. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so **dass** die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen** Verwertungen und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

$$FeSe + 2HCl = FeCl_2 + H_2Se$$

Selen-eisen, Chlor-wasserstoff, Eisenchlorür, Selen-wasserstoff

$$FeSe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2Se$$

Selen-eisen, Schwefel-säure, Schwefel-säures Eisenoxydul, Selen-wasserstoff

$$K_2Se + 2HCl = 2KCl + H_2Se$$

Selen-kalium, Chlor-wasserstoff, Chlorkalium, Selen-wasserstoff

---

Frage 615. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Selenwasserstoffs?

Antwort. Der Selenwasserstoff (H_2Se), welcher aus 97,53 % Selen und 2,47 % Wasserstoff besteht, hat ein Volumgewicht von 2,7846 (Luft = 1). Ein Liter des Gases wiegt bei 0° und normalem Barometerdruck = 3,6011 Gramm.

Er bildet ein farbloses, dem Schwefelwasserstoff und Chlor ähnlich riechendes, giftiges Gas, welches Augen und Nase heftig angreift[1]).

Der Selenwasserstoff lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit bläulicher Flamme und unter Verbreitung des für Selen besonders charakteristischen Geruchs nach faulem Rettig zu Wasser und Selendioxyd, bei ungenügendem Luftzutritt unter Ausscheidung von Selen:

$$2H_2Se + 3O_2 = 2H_2O + 2SeO_2$$

Selen-wasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Selendioxyd

$$2H_2Se + O_2 = 2H_2O + Se_2$$

Selen-wasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Selen

Durch den elektrischen Strom und Erhitzen dissoziiert sich der Selenwasserstoff in seine Elemente. Er zeigt aber die merkwürdige Eigenschaft bei höherer Temperatur beständiger zu sein als bei niedrigerer, indem sein bei 150° beginnender Zerfall bis 270° steigt, dann bis 520° langsam auf ein Minimum fällt, und nachdem sogar eine teilweise Wiedervereinigung der Elemente stattgefunden hat, erst bei höherer Temperatur wieder zunimmt.

In Berührung mit feuchter Luft zersetzt sich der Selenwasserstoff in Wasser

Erkl. 1649. Da das Selenwasserstoffgas auf den tierischen Organismus eine höchst nachteilige, giftige Wirkung ausübt, so muss man sich beim Arbeiten mit demselben hüten, es auch nur in geringer Menge längere Zeit einzuatmen. So stumpft das Selenwasserstoffgas ganz besonders den Geruchsinn für längere Zeit ab und veranlasst ausserdem auch sehr leicht schmerzhafte Entzündungen der Luftwege. Schon der Entdecker *Berzelius* hatte in dieser Richtung mit dem Selenwasserstoffgas üble Erfahrungen gemacht und sich darüber auch folgendermassen ausgesprochen: „Bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht grösser als eine Erbse, in eins der Nasenlöcher gelangt war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dass ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach fünf bis sechs Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt vierzehn Tage lang an.“

[1]) Siehe Erkl. 1649.

und Selen. Feuchtes Papier, Holz etc. werden daher von diesem Gas durch ausgeschiedenes Selen, und zwar mitunter durch die ganze Masse, rot gefärbt[1]).

Von Wasser wird der Selenwasserstoff in noch reichlicherem Masse als der Schwefelwasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, welche sauer reagiert, stark nach dem absorbierten Gase riecht und sich bald von oben nach unten infolge Oxydation rotbraun trübt.

Gegen Metalle und Metalloxyde verhält sich der Selenwasserstoff wie der Schwefelwasserstoff, als dessen vollkommenes Analogon er betrachtet werden kann [2]):

$$Pb(NO_3)_2 + H_2Se = PbSe + 2HNO_3$$

Salpetersaures Blei	Selenwasserstoff	Selenblei	Salpetersäure

[1]) Siehe Erkl. 1650.
[2]) „ „ 1651.

Erkl. 1650. Wenn man Selenwasserstoffgas oder eine gesättigte Lösung desselben einige Zeit auf die Haut wirken lässt, so färbt sich diese dauerhaft rotbraun.

Erkl. 1651. Die schweren Metalle werden vom Selenwasserstoff aus ihren Salzlösungen meist schwarz, dunkel oder braun, Zink-, Mangan- und Cerverbindungen dagegen meist fleischrot gefällt. — Der Selenwasserstoff dient bis jetzt nur wissenschaftlichen Zwecken.

32). Ueber die chemischen Verbindungen des Selens mit den Halogenen, die sog. Selenhaloide.

Frage 616. Was ist über die Verbindbarkeit des Selens mit den Halogenen im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Selen (Se) lässt sich mit den Halogenen direkt und zwar in zwei Verhältnissen vereinigen, welche sich, wenn man ein Halogen mit h bezeichnet, durch folgende allgemeine Formeln ausdrücken lassen[1]): Se_2h_2 und $Se h_4$. Es müssen aber die beiden miteinander zu verbindenden Elemente in vollkommen trockenem Zustand angewendet werden, indem die sonst ziemlich beständigen Selenhaloide von Wasser zersetzt werden.

[1]) Siehe Erkl. 1652.

Erkl. 1652. Von den Selenhaloiden sind bis jetzt bekannt:

a). Chlorverbindungen des Selens:
  1). Selenmonochlorid = Se_2Cl_2
  2). Selentetrachlorid = $SeCl_4$
b). Bromverbindungen des Selens:
  1). Selenmonobromid = Se_2Br_2
  2). Selentetrabromid = $SeBr_4$
c). Jodverbindungen des Selens:
  1). Selenmonojodid = Se_2J_2
  2). Selentetrajodid = SeJ_4 und
d). eine noch nicht genauer untersuchte Fluorverbindung des Selens.

a). Ueber die Chlorverbindungen des Selens.

1). Ueber das Selenmonochlorid im allgemeinen.

Formel = Se_2Cl_2. Molekulargewicht = 229.

Frage 617. Was ist hauptsächlich von dem Selenmonochlorid anzuführen?

Antwort. Leitet man trockenes Chlor über Selen, so bildet sich unter Erwär-

mung zunächst Selenmonochlorid [1]) als braune Flüssigkeit, indem sich gleiche Molekule Chlor und Selen miteinander verbinden. Da aber das Selenmonochlorid (Se_2Cl_2) in überschüssigem Chlor sofort in Selentetrachlorid übergeht, so lässt es sich auf diesem Wege nicht rein erhalten. Man stellt daher das Selenmonochlorid am besten in der Weise dar, indem man 11 Teile Selentetrachlorid mit 4 Teilen zerriebenem Selen einige Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° erhitzt:

$$2\,SeCl_4 + 3\,Se_2 = 4\,Se_2Cl_2$$

Selentetrachlorid — Selen — Selenmonochlorid

Das Selenmonochlorid bildet eine dunkel braungelbe, durchsichtige und ölähnliche Flüssigkeit, die beim Destillieren teilweise in Selentetrachlorid und Selen zerfällt. Es sinkt in Wasser unter und zersetzt sich allmählich mit demselben in Chlorwasserstoff, selenige Säure und Selen:

$$4\,Se_2Cl_2 + 6\,H_2O = 8\,HCl + 2\,H_2SeO_3 + 3\,Se_2$$

Selenmonochlorid — Wasser — Chlorwasserstoff — Selenige Säure — Selen

In der Wärme löst das Selenmonochlorid freies Selen in reichlicher Menge auf [2]) und scheidet es beim Abkühlen als schwarze, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse wieder aus, während es sich mit Phosphor in Selen und Phosphortrichlorid [3]) zersetzt:

$$9\,Se_2Cl_2 + 2\,P_3 = 9\,Se_2 + 6\,PCl_3$$

Selenmonochlorid — Phosphor — Selen — Phosphortrichlorid

Das Selenmonochlorid findet eine besondere technische Nutzanwendung nicht und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

Erkl. 1653. Das Selenmonochlorid (Se_2Cl_2) führt unter andern auch noch die Bezeichnungen: Einfach-Chlorselen und Selenchlorür.

Erkl. 1654. Die zwischen dem Selenmonochlorid und dem Schwefelmonochlorid bestehende Analogie tritt auch in Bezug auf die Lösungsfähigkeit gegenüber Selen bezw. Schwefel zu tage (siehe auch Antw. der Frage 526).

Erkl. 1655. Nach *Baudrimont* vereinigt sich Selenmonochlorid mit Phosphorpentachlorid (PCl_5) unzersetzt und direkt zu einer gelben und sich beim Erwärmen rotfärbenden Verbindung, welche aber noch nicht näher untersucht ist.

---

[1]) Siehe Erkl. 1653.
[2]) „ „ 1654.
[3]) „ „ 1655.

2). Ueber das Selentetrachlorid im allgemeinen.

Formel = $SeCl_4$. Molekulargewicht = 221.

Frage 618. Wodurch charakterisiert sich im wesentlichen das Selentetrachlorid?

Antwort. Ein Molekul Selenmonochlorid vereinigt sich direkt mit 3 Molekulen Chlor zu 2 Molekulen Selentetrachlorid:

$$\underset{\text{Selenmonochlorid}}{Se_2Cl_2} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Selentetrachlorid}}{2\,SeCl_4}$$

Das Selentetrachlorid [1]) bildet sich daher allmählich, wenn Selen längere Zeit mit Chlor in Berührung gebracht bezw. vollkommen gesättigt wird.

Es bildet sich aber unter anderem auch und lässt sich besser und leichter erhalten [2]), durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Selendioxyd [3]). Hierbei entstehen zuerst und zwar unter starker Erwärmung und Verflüssigung der Masse Selenylchlorür und Phosphoroxychlorid:

$$\underset{\text{Selendioxyd}}{SeO_2} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{PCl_5} = \underset{\text{Selenylchlorür}}{SeOCl_2} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3}$$

und dann infolge abermaliger Umsetzung und unter plötzlichem Festwerden des Ganzen Selentetrachlorid und Phosphorpentoxyd:

$$\underset{\text{Selenylchlorür}}{3\,SeOCl_2} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{2\,POCl_3} = \underset{\text{Selentetrachlorid}}{3\,SeCl_4} + \underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5}$$

Das Selentetrachlorid bildet eine gelblich weisse, kristallinische Masse, die sich beim Erwärmen und zwar ohne vorher zu schmelzen, direkt in einen bräunlich gelben Dampf verwandelt und sich dann wieder an kalten Stellen in Form eines weissen kristallinischen Sublimats niederschlägt.

Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und leicht löslich in heissem Phosphoroxychlorid, aus welchem es sich wieder in glänzenden Würfeln ausscheidet.

An feuchter Luft zerfliesst das Selentetrachlorid ($SeCl_4$) und geht zuerst in Selenylchlorür:

Erkl. 1656. Das Selentetrachlorid ($SeCl_4$) führt auch noch die Bezeichnungen: Vierfach-Chlorselen und Selentetrachlorür.

Erkl. 1657. Da sich das Selentetrachlorid bei seiner direkten Darstellung durch Leiten von trockenem Chlor über erwärmtes Selen grösstenteils verflüchtigt, so ist diese Methode der Gewinnung nicht zu empfehlen.

Erkl. 1658. Um das Selentetrachlorid aus Selendioxyd und Phosphorpentachlorid darzustellen, kann man wie folgt verfahren: Man bringe in einen kleinen Glaskolben, welcher mit einem abwärts gebogenen Kühler verbunden ist, 13 Teile Phosphorpentachlorid und zu demselben portionenweise, indem man jedesmal die Beendigung der Reaktion abwartet, 7 Teile Selendioxyd und erhitze dann die Masse über gelindem Feuer, bis sie wieder vollkommen flüssig geworden ist. Alsdann destilliere man, indem man einen starken Strom von Kohlendioxyd in den Kolben leitet, das überschüssige Phosphoroxychlorid ab unter gleichzeitiger Entfernung des Teiles von letzterem, welcher sich an der Wandung des Kolbens angesetzt hat, durch Erwärmen der letzteren mittels einer zweiten Gasflamme. Hat man dann durch genügend langes Einleiten von Kohlendioxyd und gelindes Erwärmen den letzten Rest des unzersetzt gebliebenen und überschüssigen Phosphoroxychlorids entfernt, so befestige man mittels eines durchbohrten Korks auf dem Halse des Kolbens ein weites und langes Glasrohr und setze den Kolben ziemlich tief in ein vorher geheiztes Sandbad. Das Selentetrachlorid sublimiert dann in die weite Glasröhre und setzt sich an deren Wandung ab, während das Phosphorpentoxyd im Glaskolben zurückbleibt.

Diese Methode der Darstellung kann man, wenn man nur das Endresultat ins Auge fasst, auch durch eine einzige Gleichung veranschaulichen:

$$\underset{\text{Selendioxyd}}{3\,SeO_2} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{3\,PCl_5} = \underset{\text{Selentetrachlorid}}{3\,SeCl_4} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3} + \underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5}$$

Da sich in dem abdestillierten Phosphoroxychlorid stets noch etwas Selentetrachlorid aufgelöst befindet, so scheidet sich solches aus demselben nach einiger Zeit in glänzenden Würfeln aus (siehe auch Erkl. 1659).

---

[1]) Siehe Erkl. 1656.
[2]) „ „ 1657.
[3]) „ „ 1658.

$$SeCl_4 + H_2O = SeOCl_2 + 2HCl$$
Selentetrachlorid, Wasser, Selenylchlorür, Chlorwasserstoff

und dann in selenige Säure und Chlorwasserstoff über:

$$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$$
Selentetrachlorid, Wasser, Selenige Säure, Chlorwasserstoff

während es mit flüssigem Wasser unter Erwärmung sogleich die letzteren Produkte bildet.

Das Selentetrachlorid hat keine praktische Bedeutung und dient nur wissenschaftlichen Zwecken.

Erkl. 1659. Das Selentetrachlorid bildet sich ferner auch, wenn man Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorür direkt mit Selenylchlorür zusammen bringt:

$$3SeOCl_2 + 2POCl_3 = 3SeCl_4 + P_2O_5$$
Selenylchlorür, Phosphoroxychlorid, Selentetrachlorid, Phosphorpentoxyd

$$SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2$$
Selenylchlorür, Thionylchlorür, Selentetrachlorid, Schwefeldioxyd

---

b). Ueber die Bromverbindungen des Selens.

1). Ueber das Selenmonobromid.

Formel $= Se_2Br_2$. Molekulargewicht $= 318$.

Frage 619. Was ist insbesondere von dem Selenmonobromid bemerkenswert?

Antwort. Selen und Brom vereinigen sich direkt sehr leicht und unter heftiger Wärmeentwickelung miteinander. Werden beide Elemente in äquivalenten Mengen angewendet, so entsteht Selenmonobromid [1]):

$$Se_2 + Br_2 = Se_2Br_2$$
Selen, Brom, Selenmonobromid

Versetzt man daher allmählich 15,8 Teile Selen in groben [2]) Stücken (Molekulargewicht = 158) mit 16 Teilen Brom (Molekulargewicht = 160) und überlässt dann das Ganze einige Zeit sich selbst, so erhält man 31,8 Teile Selenmonobromid (Se_2Br_2).

Es bildet eine dunkelblutrote, in dickeren Schichten fast schwarze undurchsichtige und in dünnen Schichten rubinrot durchscheinende Flüssigkeit von 3,604 spezif. Gewicht bei 15°.

Das Selenmonobromid riecht dem Schwefelmonochlorid ähnlich und verflüchtigt sich zwischen 225 bis 230° unter starkem Zerfall [3]).

Von Wasser wird es in Selen, selenige Säure und Bromwasserstoff zersetzt:

Erkl. 1660. Das Selenmonobromid (Se_2Br_2) führt unter anderen auch noch die Bezeichnungen: Einfach-Bromselen und Selenbromür.

Erkl. 1661. Feinzerteiltes Selen vereinigt sich mit Brom unter solch heftiger Wärmeentwickelung, dass sich das Reaktionsprodukt zum grössten Teil verflüchtigt und zersetzt. Will man daher zur Darstellung von Selenmonobromid pulverförmiges Selen verwenden, so ist es zweckmässig, demselben erst etwas Schwefelkohlenstoff und dann allmählich Brom zuzufügen.

Erkl. 1662. Beim Erhitzen von Selenmonobromid entweicht zuerst Brom, dann Selentetrabromid, hierauf Selenmonobromid und schliesslich Selen.

---

1) Siehe Erkl. 1660.
2) „ „ 1661.
3) „ „ 1662.

$$4\,Se_2Br_2 + 6\,H_2O = 3\,Se_2 + 2\,H_2SeO_3 + 8\,HBr$$

Selenmonobromid, Wasser, Selen, Selenige Säure, Bromwasserstoff

während es von Alkohol unter flockiger Ausscheidung von Selen zu Selentetrabromid gelöst wird:

$$4\,Se_2Br_2 = 3\,Se_2 + 2\,SeBr_4$$

Selenmonobromid, Selen, Selentetrabromid

Das Selenmonobromid löst bis zu 22% Selen und scheidet dasselbe wieder als rote Masse aus, wenn die Lösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt wird.

Es findet in der Technik keine Verwendung und dient nur Laboratoriumszwecken.

2). Ueber das Selentetrabromid im allgemeinen.

Formel = $SeBr_4$. Molekulargewicht = 399.

Frage 620. Was kann man von dem Selentetrabromid hervorheben?

Antwort. Ein Molekul Selenmonobromid vereinigt sich mit drei Molekulen Brom zu zwei Molekulen Selentetrabromid [1]):

$$Se_2Br_2 + 3\,Br_2 = 2\,SeBr_4$$

Selenmonobromid, Brom, Selentetrabromid

Fügt man daher zu 31,8 Teilen Selenmonobromid noch 48,0 Teile Brom, so vereinigen sich dieselben unter Zischen und Wärmeentwickelung und man erhält 79,8 Teile Selentetrabromid [2]).

Das Selentetrabromid ($SeBr_4$) bildet ein gelbes, kristallinisches Pulver und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Erhitzen auf 75 bis 80° beginnt es sich zu zersetzen indem zuerst Bromdampf entweicht, dann selenmonobromidhaltiges Selentetrabromid in schwarzen, glänzenden, sechsseitigen Blättern, dann reineres Selentetrabromid in dunkel orange-roten Kristallen, hierauf eine verschieden zusammengesetzte Bromselen-

Erkl. 1663. Das Selentetrabromid ($SeBr_4$) führt unter andern auch noch die Bezeichnungen: Vierfach-Bromselen und Selenbromid.

Erkl. 1664. Das Selentetrabromid erhält man bequem und ziemlich rein, wenn man Selenmonobromid in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Bromäthyl löst und dann allmählich so lange Brom zu der Flüssigkeit tröpfelt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Es scheidet sich dann das gebildete Selentetrabromid als gelbes, kristallinisches Pulver aus und kann in einem Exsikkator über gebranntem Kalk getrocknet werden.

[1]) Siehe Erkl. 1663.
[2]) „ „ 1664.

verbindung in dunkelgelben, zarten, federförmigen Kristallen sublimiert und schliesslich Selenmonobromid zurückbleibt.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Selentetrabromid mit brauner Farbe und von Alkohol unter Zersetzung gelöst.

Es zerfällt an feuchter Luft in Brom und Selenmonobromid und mit viel Wasser in selenige Säure und Bromwasserstoff:

$$SeBr_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr$$

Selentetrabromid, Wasser, Selenige Säure, Bromwasserstoff

Auch das Selentetrabromid hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

---

c). Ueber die Jodverbindungen des Selens.

1). Ueber das Selenmonojodid im allgemeinen.

Formel = Se_2J_2. Molekulargewicht = 412.

Frage 621. Was ist von dem Selenmonojodid anzuführen?

Antwort. Werden Selen und Jod in den ihren Atom- oder Molekulargewichten entsprechenden Mengenverhältnissen zusammen verrieben oder geschmolzen [1]), so vereinigen sich beide Elemente zu Selenmonojodid [2]):

$$Se_2 + J_2 = Se_2J_2$$

Selen, Jod, Selenmonojodid

Das Selenmonojodid (Se_2J_2) bildet gewöhnlich eine körnige, etwas metallisch glänzende, und durch Zusammenschmelzen der Elemente oder auf nassem Wege dargestellt, eine kristallinische Masse.

Es schmilzt bei 68 bis 70° unter Entwickelung von etwas Joddampf zu einer dunkel schwarzbraunen und beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird aber beim längeren Erhitzen auf 100° vollständig in seine Elemente dissociiert.

Von den Lösungsmitteln des Jods wird das Selenmonojodid in Jod und Selen und von Wasser in selenige Säure, Selen und Jodwasserstoff zersetzt:

Erkl. 1665. Das Selenmonojodid (Se_2J_2) lässt sich auch indirekt erhalten, indem man eine Lösung von Selenmonobromid in Jodäthyl erwärmt:

$$Se_2Br_2 + 2C_2H_5J = Se_2J_2 + 2C_2H_5Br$$

Selenmonobromid, Jodäthyl, Selenmonojodid, Bromäthyl

Erkl. 1666. Das Selenmonojodid führt unter anderen auch noch die Namen: Einfach-Jodselen und Selenjodür.

[1]) Siehe Erkl. 1665.
[2]) „ „ 1666.

$$4 Se_2J_2 + 6 H_2O = 2 H_2SeO_3 + 8 HJ + 3 Se$$

Selenmonojodid, Wasser, Selenige Säure, Jodwasserstoff, Selen

Es findet eine technische Nutzanwendung nicht.

---

2). Ueber das Selentetrajodid im allgemeinen.

Formel = SeJ_4. Molekulargewicht = 587.

Frage 622. Was ist im wesentlichen von dem Selentetrajodid auszusagen?

Antwort. Zerreibt man recht innig eine dem einfachen Atom- oder Molekulargewicht entsprechende Menge Selen mit einer dem vierfachen Atom- oder Molekulargewichte entsprechenden Menge Jod, so entsteht Selentetrajodid[1]):

$$Se_2 + 4 J_2 = 2 SeJ_4$$

Selen, Jod, Selentetrajodid

Reiner bezw. leichter wird die Verbindung aber erhalten, wenn eine konzentrierte wässerige Lösung von seleniger Säure mit Jodwasserstoffsäure vermischt wird[2]):

$$H_2SeO_3 + 4 HJ = SeJ_4 + 3 H_2O$$

Selenige Säure, Jodwasserstoffsäure, Selentetrajodid, Wasser

Das Selentetrajodid (SeJ_4), welches auch nur ein wissenschaftliches Interesse hat, bildet eine dunkel blaugraue, körnige Masse, schmilzt bei 75 bis 80° zu einer schwarzbraunen, in dünnen Schichten rotbraun durchscheinenden Flüssigkeit.

Durch Einwirkung vieler Lösungsmittel des Jods, wie auch beim Erhitzen verliert das Selentetrajodid alles Jod, während es durch Wasser nur langsam zersetzt wird.

Erkl. 1667. Das Selentetrajodid (SeJ_4) wird unter anderem auch noch: Selentetrajodür, Vierfach-Jodselen und Selenjodid genannt.

Erkl. 1668. Das Selentetrajodid (SeJ_4) kann auch, ähnlich wie das Selenmonojodid dargestellt werden, indem man Selentetrabromid mit Jodäthyl mischt:

$$SeBr_4 + 4 C_2H_5J = SeJ_4 + 4 C_2H_5Br$$

Selentetrabromid, Jodäthyl, Selentetrajodid, Bromäthyl

---

[1]) Siehe Erkl. 1667.
[2]) „ „ 1668.

---

d). Ueber die Fluorverbindungen des Selens.

Frage 623. Was ist von den Fluorverbindungen des Selens bekannt?

Antwort. Leitet man nach *G. J. Knox* Selendampf über schmelzendes Fluorblei, das sich in einer Platinkugel befindet, so verdichten sich in der Vorlage Kristalle von Fluorselen ($SeFl_2$).

Das Fluorselen soll unzersetzt flüchtig und in Fluorwasserstoffsäure löslich sein, aber durch Wasser zersetzt werden[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1669.

Erkl. 1669. Genauere Untersuchungen sind über die Fluorverbindungen des Selens bis jetzt noch nicht ausgeführt worden.

33). Ueber die chemischen Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Frage 624. Welche Sauerstoffverbindungen des Selens sind bis jetzt bekannt?

Antwort. Mit Sicherheit sind von Sauerstoffverbindungen des Selens bis jetzt nur ein Oxyd[1]) und zwei Oxysäuren bekannt, nämlich:

1). das Selendioxyd oder Selenigsäureanhydrid . . . = SeO_2
2). die selenige Säure . . . = H_2SeO_3
und
3). die Selensäure . . . . . = H_2SeO_4

von welchen das Selendioxyd (SeO_2) dem Schwefeldioxyd (SO_2), die selenige Säure (H_2SeO_3) der hypothetischen schwefligen Säure (H_2SO_3) und die Selensäure (H_2SeO_4) der Schwefelsäure (H_2SO_4) entspricht.

[1]) Siehe Erkl. 1670.

Erkl. 1670. Nach *Berzelius* soll auch noch ein sauerstoffärmeres Oxyd des Selens, vielleicht von der Formel: SeO, existieren und sich beim Verbrennen von Selen in atmosphärischer Luft oder Sauerstoff bilden und dann den dabei auftretenden Rettiggeruch verursachen. Diese Verbindung soll besonders reichlich zu stande kommen, wenn Schwefelselen mit Königswasser erhitzt wird, dessen Salpetersäuregehalt für die vollständige Oxydation des Schwefelselens unzureichend ist. So soll auch nach *Berzelius* 0,001 g Selen ausreichen, um beim Verbrennen desselben ein Zimmer mit dem eigentümlichen Rettiggeruche zu erfüllen. — Nach *Sacc* rührt aber dieser Geruch von einer Spur sich hierbei bildenden Selenwasserstoffs her.

1). Ueber das Selendioxyd oder Selenigsäureanhydrid im allgemeinen.

Formel = SeO_2. Molekulargewicht = 111.

Frage 625. Wie kann man das Selendioxyd erhalten?

Antwort. Wird Selen in einem Strom von trockenem Sauerstoff erhitzt, so entzündet sich dasselbe und verbrennt mit einer an der Basis weissen und im übrigen bläulichgrünen und wenig leuchtenden Flamme zu Selendioxyd, oder wird selenige Säure einfach auf circa 280 bis 300° erwärmt, so entweicht Wasser und Selendioxyd bleibt zurück:

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{H_2SeO_3} = \underset{\text{Selendioxyd}}{SeO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

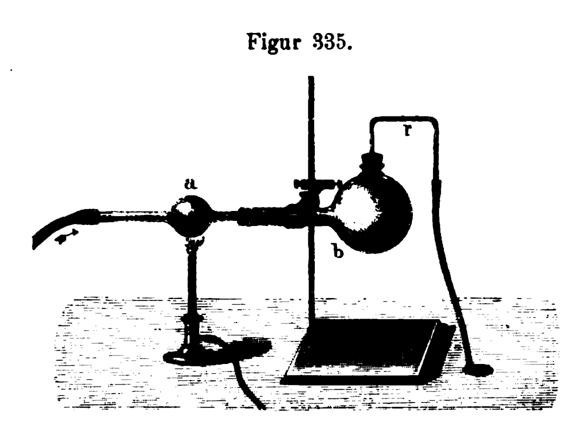
Man kann daher das Selendioxyd auf folgende Weisen erhalten bezw. experimentell darstellen:

Erkl. 1671. Die Sauerstoffzufuhr darf bei der durch das Experiment 307 veranschaulichten Selendioxydgewinnung nur eine mässige sein, indem sonst einesteils die Verbrennung zu lebhaft und andernteils zu viel Selendioxyddampf vom Gasstrom fortgeführt wird.

Experiment 307. Man fülle in die Kugel a des durch die Fig. 335 veranschaulichten Apparats etwas Selen, verbinde dann mittels Gummischlauch die Vorlage b an der Röhre r mit einem Abzug und die Kugelröhre a unter Einschaltung einer mit Chlorcalcium gefüllten Trockenröhre mit einem Sauerstoffgasometer. Lässt man jetzt einen schwachen[1]) Strom trockenen Sauerstoffs durch den Apparat gehen und erwärmt dann mittels einer Gasflamme allmählich die Kugel a, so entzündet sich plötzlich das Selen, brennt im Sauerstoffstrom weiter[2]) und in der Vorlage b setzen sich bald lange vierseitige Nadeln von gebildetem Selendioxyd an[3]).

Erkl. 1672. Bei der Darstellung von Selendioxyd durch Verbrennen von Selen im Sauerstoffstrom (siehe Experiment 307) muss das mässige Erhitzen auch nach der eingetretenen Entzündung des Selens noch fortgesetzt werden, indem sonst die Verbrennung leicht wieder aufhört.

Figur 335.



Experiment 308. Man erhitze in einer Retorte so lange Selen mit Salpetersäure bis Lösung erfolgt ist:

$$\underset{\text{Selen}}{Se_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Selenige Säure}}{2H_2SeO_3} + \underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{2N_2O_3}$$

Hierauf setze man das Erwärmen fort und schiebe, sobald keine Salpetersäure- und Wasserdämpfe mehr entweichen und der Rückstand weiss, undurchsichtig und schneeartig geworden, bezw. die selenige Säure in Selendioxyd und Wasser zersetzt ist, eine Vorlage über den Retortenhals.

Das gebildete Selendioxyd fängt dann plötzlich an, sich, ohne zu schmelzen, in Dampf zu verwandeln. In der Vorlage treten dicke Nebel von Selendioxyd auf, welche sich an den Wandungen in Form schöner Kristallnadeln niederschlagen.

Erkl. 1673. Um das Selendioxyd rein und farblos bezw. weiss zu erhalten hat man empfohlen, den Sauerstoff teilweise zu ozonisieren, indem man ihn durch ein Gemisch von trockenem und zerriebenem übermangansaurem Kalium und konzentrierter Schwefelsäure leitet.

[1]) Siehe Erkl. 1671.
[2]) „ „ 1672.
[3]) „ „ 1673.

Frage 626. Welche Eigenschaften hat das Selendioxyd im allgemeinen?

Antwort. Das Selendioxyd (SeO_2), welches aus 71,17 % Selen und 28,83 % Sauerstoff besteht, bildet langsam sublimiert, weisse, stark glänzende vierseitige Nadeln und plötzlich durch rasche Abkühlung des Dampfes abgeschieden, eine dichte durchscheinende weisse Masse von 3,9583 spezif. Gewicht bei 15,7°.

Es fängt bei 200° an, ohne vorher zu schmelzen, sich in einen gelbgrünen Dampf[1]) zu verwandeln und zu sublimieren.

Erkl. 1674. Die gelbgrüne Farbe des Selendioxyddampfes kann man zeigen, indem man in einem langen trockenen Reagenscylinder eine kleine Messerspitze voll Selendioxyd erhitzt und ein weisses Blatt Papier hinter das Reagensglas hält. Es sublimieren dann auch am oberen und kälteren Teile der Glasröhre glänzende Kristallnadeln an

[1]) Siehe Erkl. 1674.

Erkl. 1675. Wird Selendioxyd mit Selentetrachlorid in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so entsteht das dem Thionyldichlorür ($SOCl_2$) entsprechende Selenyldichlorür:

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2SeOCl_2$$

Selendioxyd, Selentetrachlorid, Selenyldichlorür

Erkl. 1676. Verbindungen des Selendioxyd mit Halogensäuren:

Trockener Chlorwasserstoff wird von Selendioxyd unter Wärmeentwickelung absorbiert. Es entsteht zunächst eine schwarzbräunliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung: $SeO_2(HCl)_2$. Letztere löst aber bei gewöhnlicher Temperatur noch mehr Chlorwasserstoff auf und bildet dann schliesslich eine hellgelbe Masse, welche entsprechend der Formel: $SeO_2(HCl)_4$ zusammengesetzt ist, sich in Wasser löst und leicht dissoziiert.

Mit Bromwasserstoffgas vereinigt sich das Selendioxyd sogleich zu stahlgrauen, der Formel $SeO_2(HBr)_4$ entsprechenden Flitterchen, welche beim Erhitzen über 55° in Selendioxyd, Bromwasserstoff, Selen, Brom und Wasser zerfallen, während bei einer Sättigung des Selendioxyd mit Bromwasserstoffgas bei — 15° dunkelbraune Kristalle von der Zusammensetzung: $SeO_2(HBr)_5$ entstehen.

Von Jodwasserstoff wird das Selendioxyd unter Bildung von Wasser und unter Ausscheidung von Jod und Selen reduziert, so dass Verbindungen des Selendioxyds mit Jodwasserstoff nicht existieren.

Fluorwasserstoff wird zwar von dem Selendioxyd unter beträchtlicher Wärmeentwickelung aufgenommen, allein die dadurch entstehenden Verbindungen sind noch nicht untersucht.

An der Luft zieht das Selendioxyd langsam Feuchtigkeit an, löst sich leicht in Alkohol und Wasser und bildet mit letzterem selenige Säure:

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

Selendioxyd, Wasser, Selenige Säure

Das Selendioxyd bildet mit Phosphorpentachlorid Selentetrachlorid [1], mit Phosphoroxychlorür Selenyldichlorür und mit Halogenwasserstoffsäuren eine Anzahl von noch wenig untersuchten Verbindungen [2], während es von trockenem Ammoniak in Selen, Stickstoff und Wasser zersetzt wird:

$$3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeCl_4 + P_2O_5 + POCl_3$$

Selendioxyd, Phosphorpentachlorid, Selentetrachlorid, Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorür

$$3SeO_2 + 2POCl_3 = 3SeOCl_2 + P_2O_5$$

Selendioxyd, Phosphoroxychlorür, Selenyldichlorür, Phosphorpentoxyd

$$6SeO_2 + 8NH_3 = 3Se_2 + 4N_2 + 12H_2O$$

Selendioxyd, Ammoniak, Selen, Stickstoff, Wasser

Das Selendioxyd wird technisch nicht verwendet und hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1675.
[2]) „ „ 1676.

2). Ueber die selenige Säure oder das Hydrat des Selendioxyds im allgemeinen.

Formel = H_2SeO_3. Molekulargewicht = 129.

Frage 627. Was kann man von der selenigen Säure erwähnen?

Antwort. Erwärmt man 5 Teile Selendioxyd (Selenigsäureanhydrid) mit 1 Teil Wasser, so erhält man eine Lösung, aus welcher sich beim Erkalten grosse farblose und durchsichtige säulenförmige Kristalle von seleniger Säure (H_2SeO_3) ausscheiden. Die selenige Säure kann aber auch durch Oxydation von pulverförmigem Selen mittels kochender Salpetersäure [1])

[1]) Siehe Experiment 308.

und darauffolgender Konzentration der entstandenen Lösung erhalten werden.

Die selenige Säure hat bei 15,7° ein spezif. Gewicht von 3,0066, schmeckt stark sauer, löst sich sehr leicht in Wasser und ist analog der hypothetischen schwefligen Säure (H_2SO_3) zusammengesetzt, wirkt aber nicht wie diese reduzierend, sondern gibt leicht an oxydierbare Körper Sauerstoff ab. Sie wird daher von organischen Körpern, z. B. schon durch Staub, infolge eintretender Selenausscheidung rot gefärbt und von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, sowie bei Gegenwart von Säuren auch durch verschiedene Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, Silber[1]) etc. und durch nascenten Wasserstoff zersetzt:

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{2H_2SeO_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{4SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} + \underset{\text{Selen}}{Se_2}$$

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{2H_2SeO_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}^{2)}}{4H_2S} = \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{2S_2} + \underset{\text{Selen}}{Se_2}$$

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{2H_2SeO_3} + \underset{\text{Eisen}}{2Fe_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul}}{4FeSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} + \underset{\text{Selen}}{Se_2}$$

Sie ist eine starke zweibasische Säure und bildet entsprechend den Formeln $\left.\begin{matrix}m\\m\end{matrix}\right\}SeO_3$ und $\left.\begin{matrix}m\\H\end{matrix}\right\}SeO_3$ neutrale und saure Salze, die sog. Selenite.

Auch die selenige Säure dient nur Laboratoriumszwecken.

Erkl. 1677. Auf der leichten Zersetzbarkeit der selenigen Säure durch Silber beruht auch ein einfaches Verfahren des Nachweises der ersteren. Bringt man nämlich in eine etwas mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure versetzte selenigsäurehaltige Flüssigkeit einen blanken Silberdraht, so überzieht sich derselbe noch mit Selensilber (Ag_2Se) und wird braun oder gelb, wenn die Lösung auch nur $^1/_{20000}$ bis $^1/_{50000}$ Selen enthält.

Erkl. 1678. Bei dem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure entstehenden gelben, opalisierenden Niederschlag, welcher beim Erhitzen der Flüssigkeit dunkler wird, bilden Schwefel und Selen ein Gemisch, das immer entsprechend der Formel: SeS_2 zusammengesetzt ist. Betrachtet man nun diesen Niederschlag als eine Verbindung SeS_2, oder als eine Mischung von Schwefelselen mit Schwefel, so kann man auch die Reaktion von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{H_2SeO_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2H_2S} = \underset{\text{Schwefelselen — Schwefelgemisch}}{(SeS)S} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 1677.
[2]) „ „ 1678.

3). Ueber die Selensäure im allgemeinen.

Formel = H_2SeO_4. Molekulargewicht = 145.

Frage 628. Was ist hauptsächlich von der Selensäure hervorzuheben?

Antwort. Die Selensäure (H_2SeO_4) kann auf die mannigfaltigste Weise, jedoch nur schwierig vollkommen rein, er-

halten werden. So bildet sich die Selensäure [1]) unter anderem:

1). wenn Chlor in Wasser geleitet wird, worin a). Selenpulver suspendiert oder b). selenige Säure gelöst ist [2]):

a). $$\underset{\text{Selen}}{Se_2} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{8H_2O} = \underset{\text{Selensäure}}{2H_2SeO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{12HCl}$$

b). $$\underset{\text{Selenige Säure}}{H_2SeO_3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Selensäure}}{H_2SeO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl}$$

und

2). wenn a). salpetersaures Kalium durch Schmelzen mit Selen in selensaures Kalium übergeführt, b). hierauf die Lösung des letzteren mit einer solchen von salpetersaurem Blei zusammengebracht, dann der so erhaltene Selenbleiniederschlag abfiltriert, in Wasser verteilt und c). durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff zersetzt und schliesslich das Filtrat durch Eindampfen konzentriert wird [3]):

a). $$\underset{\text{Selen}}{Se_2} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium}}{4KNO_3} = \underset{\text{Selensaures Kalium}}{2K_2SeO_4} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{4NO}$$

b). $$\underset{\text{Selensaures Kalium}}{K_2SeO_4} + \underset{\text{Salpetersaures Blei}}{Pb(NO_3)_2} = \underset{\text{Selensaures Blei}}{PbSeO_4} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium}}{2KNO_3}$$

c). $$\underset{\text{Selensaures Blei}}{PbSeO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Selensäure}}{H_2SeO_4}$$

Die Selensäure (H_2SeO_4) bildet in konzentriertem Zustand eine der Schwefelsäure sehr ähnliche, dicke, farblose, scharf sauer schmeckende und hygroskopische Flüssigkeit, welche ein spezif. Gewicht von 2,61 hat, dann 95% Selensäurehydrat oder 83,21% wasserfreie Säure (H_2SeO_4) enthält, bei 280° siedet und

[1]) Siehe Erkl. 1679.
[2]) „ „ 1680.
[3]) „ „ 1681.

Erkl. 1679. Ein dem Schwefeltrioxyd (SO_3) entsprechendes Anhydrid der Selensäure, d. i. Selentrioxyd (SeO_3), existiert bis jetzt noch nicht.

Erkl. 1680. Zur direkten Darstellung von reiner Selensäure eignet sich die Methode, Selen oder selenige Säure mit Hilfe von Chlor zu oxydieren, nicht, indem die dabei gleichzeitig entstehende Chlorwasserstoffsäure sich durch Abdampfen von der Selensäure nicht ohne Desoxydation der letzteren entfernen lässt. Da man aber auf diesem Wege selensaure Salze von genügender Reinheit gewinnen kann, aus welchen sich wiederum reine Selensäure leicht erhalten lässt, so findet die oben erwähnte Darstellungsweise dennoch zur indirekten Gewinnung von reiner Selensäure Anwendung. Man neutralisiert nämlich das Selensäure-Chlorwasserstoffgemisch mit frischgefälltem kohlensaurem Kupfer und versetzt nun die so erhaltene Lösung von Kupferchlorid ($CuCl_2$) und Kupferselenat ($CuSeO_4$) mit Alkohol. Das Kupferchlorid bleibt dann in Lösung und nur das schwerlösliche selensaure Kupfer scheidet sich aus. Letzteres wird abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen und hierauf in etwas Wasser verteilt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$\underset{\text{Selensaures Kupfer}}{CuSeO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS} + \underset{\text{Selensäure}}{H_2SeO_4}$$

Erkl. 1681. Da beim Schmelzen von Selen mit Salpeter sich sehr leicht ein Teil des Selens verflüchtigt, so ist zu empfehlen, zuerst das Selen durch Salpetersäure in selenige Säure überzuführen, dann die Lösung derselben mit kohlensaurem Kalium zu neutralisieren und hierauf einzudampfen und jetzt die so erhaltene Salzmasse unter Zusatz von noch etwas salpetersaurem Kalium zu schmelzen. Man erhält dann selensaures Kalium, aus welchem die zur Selensäuregewinnung erforderliche Metallverbindung wie nebenstehend angegeben ist, hergestellt werden kann.

sich wie konzentrierte Schwefelsäure beim Vermischen mit Wasser stark erhitzt.

Gegen Metalle verhält sich die Selensäure analog der Schwefelsäure, indem sie verdünnt, Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff konzentriert und erwärmt, Kupfer und selbst Gold unter Zerfall in selenige Säure löst und Platin nicht angreift.

Die Selensäure beginnt bei 285° sich in selenige Säure und Sauerstoff zu dissoziieren, bildet mit Chlorwasserstoff in der Wärme Chlor, Wasser und selenige Säure[1]), wird aber weder von Schwefelwasserstoff noch von Schwefeldioxyd zersetzt:

$$\underset{\text{Selensäure}}{2\,H_2SeO_4} = \underset{\text{Selenige Säure}}{2\,H_2SeO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

$$\underset{\text{Selensäure}}{H_2SeO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Selenige Säure}}{H_2SeO_3}$$

Sie ist eine zweibasische Säure, bildet daher, wie die Schwefelsäure, auch neutrale und saure Salze, sog. Selenate.

Die Selensäure findet keine nennenswerte technische Verwertung und dient nur Laboratoriumszwecken.

[1]) Siehe Erkl. 1682.

Erkl. 1682. Die Reduzierbarkeit der Selensäure in der Wärme durch Chlorwasserstoff ist für die Selensäure ganz besonders charakteristisch und unterscheidet dieselbe ganz wesentlich von der Schwefelsäure, indem diese von der Chlorwasserstoffsäure nicht verändert wird. Wird daher eine selensäurehaltige Lösung einige Zeit mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, so scheidet, in dieselbe geleitetes Schwefeldioxyd, freies Selen ab.

34). Ueber die chemischen Verbindungen des Selens mit Sauerstoff und Halogenen, die sog. Oxyhaloide des Selens.

Frage 629. Welche Oxyhaloide des Selens sind bis jetzt bekannt?

Antwort. Von den Oxyhaloiden des Selens sind bis jetzt nur 2 Derivate der selenigen Säure bekannt und zwar ein Chlorid und ein Bromid derselben, nämlich:
a). das Selenyldichlorür = $SeOCl_2$ und
b). das Selenyldibromür = $SeOBr_2$.

a). Ueber das Selenyldichlorür im allgemeinen.

Formel = $SeOCl_2$. Molekulargewicht = 166.

Frage 630. Was ist von dem Selenyldichlorür zu erwähnen?

Antwort. Das dem Thionyldichlorür ($SOCl_2$) entsprechende Selenyldichlorür ($SeOCl_2$) entsteht hauptsächlich, wenn

Selentetrachlorid in der Wärme auf Selendioxyd einwirkt[1]):

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2\,SeOCl_2$$

Selendioxyd — Selentetrachlorid — Selenyldichlorür

Es bildet eine schwach gelbe, an der Luft rauchende und bei 179,5° siedende Flüssigkeit von 2,44 spezif. Gewicht bei 13°, welche unter 0° zu einer farblosen, kristallinischen, bei 10° wieder schmelzenden Masse erstarrt.

Von Wasser wird das Selenyldichlorid[2]) in selenige Säure und Chlorwasserstoff, von Thionyldichlorid in Selentetrachlorür und Schwefeldioxyd, von Ammoniak in Chlorammonium, Selendioxyd, Selen und Stickstoff und von Phosphoroxychlorür in Selentetrachlorür und Phosphorpentoxyd zersetzt:

$$SeOCl_2 + 2\,H_2O = H_2SeO_3 + 2\,HCl$$

Selenyldichlorür — Wasser — Selenige Säure — Chlorwasserstoff

$$SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2$$

Selenyldichlorür — Thionyldichlorür — Selentetrachlorid — Schwefeldioxyd

$$12\,SeOCl_2 + 32\,NH_3 = 24\,NH_4Cl +$$

Selenyldichlorür — Ammoniak — Chlorammonium

$$6\,SeO_2 + 3\,Se_2 + 4\,N_2$$

Selendioxyd — Selen — Stickstoff

$$3\,SeOCl_2 + 2\,POCl_3 = 3\,SeCl_4 + P_2O_5$$

Selenyldichlorür — Phosphoroxychlorür — Selentetrachlorür — Phosphorpentoxyd

Das Selenyldichlorür wurde von *Weber* zuerst dargestellt und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 1683.
[2]) „ „ 1684.

Erkl. 1683. Um Selenyldichlorür ($SeOCl_2$) darzustellen, bringt man Selentetrachlorid und Selendioxyd im äquivalenten Verhältnis (d. i. in den ihren einfachen Molekulargewichten entsprechenden Mengenverhältnissen 221 + 111) in eine Glasröhre, schmilzt dieselbe zu und erhitzt sie dann einige Zeit in einem Oelbade auf 150°. Hierauf destilliert man die so erhaltene Flüssigkeit wiederholt und so oft, bis das anfangs rötliche Destillat nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, vermeidet aber hierbei, die Apparatteile durch Kork zu verbinden, da letzterer auf die Flüssigkeit zersetzend wirkt.

Erkl. 1684. Das Selenyldichlorür wird auch noch: Selenacichlorid, Selenylchlorid und Selenylchlorür genannt.

b). Ueber das Selenyldibromür im allgemeinen.

Formel = $SeOBr_2$. Molekulargewicht = 254,5.

Frage 631. Was ist von dem Selenyldibromür anzuführen?

Antwort. Beim Erwärmen eines Gemisches äquivalenter Mengen von Selentetrabromid und Selendioxyd in zugeschmolzener Glasröhre bildet sich in einer

dem Selenyldichlorür analogen Weise eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu langen und aus Selenyldibromür ($SeOBr_2$) bestehenden Nadeln erstarrt:

$$SeBr_4 + SeO_2 = 2\,SeOBr_2$$

Selentetrabromid · Selendioxyd · Selenyldibromür

Das Selenyldibromür ($SeOBr_2$), welches von *Schneider* zuerst beobachtet worden ist, entspricht in seinem chemischen Verhalten demjenigen des Selenyldichlorürs, ist aber noch wenig untersucht.

35). Ueber die chemischen Verbindungen des Selens mit Schwefel.

Frage 632. Was ist über die Verbindbarkeit des Selens mit Schwefel im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Selen und Schwefel lassen sich in allen Verhältnissen durch Schmelzen miteinander vereinigen, allein bestimmte chemische Verbindungen sind auf diese Weise kaum zu erzielen. Aber auch die aus einer Lösung beider Elemente in Schwefelkohlenstoff sich ausscheidenden Kristalle haben eine wechselnde Zusammensetzung. *Rathke* hat aber gezeigt, dass der in einer Lösung von seleniger Säure durch Schwefelwasserstoff erzeugte und der Formel SeS_2 entsprechende Niederschlag [1]) aus Schwefel und einer Selenschwefelverbindung von der Formel = SeS, d. i. Einfach-Schwefelselen oder Selenmonosulfid, besteht.

Ausserdem vereinigen sich aber auch noch Verbindungen des Selens mit solchen des Schwefels zu neuen chemischen Körpern von bestimmter Zusammensetzung, welche man einfach als gemischte Selenschwefelverbindungen anführen kann [2]).

Erkl. 1685. Als chemische Verbindungen des Selens mit Schwefel kann man in Betracht ziehen:

1). das Selenmonosulfid . . . . . = SeS
2). das Selenschwefeltrioxyd . . . = $SSeO_3$
3). das Schwefelselenoxytetrachlorid = $SSeO_3Cl_4$

Von den Selenthionsäuren:

4). die Selendithionsäure . . . . = H_2SSeO_3
5). die Selentrithionsäure . . . . = $H_2S_2SeO_6$

[1]) Siehe Erkl. 1686.
[2]) „ „ 1685.

1). Ueber das Selenmonosulfid oder Einfach-Schwefelselen im allgemeinen.

Formel = SeS. Molekulargewicht = 111.

Frage 633. Was ist von dem Selenmonosulfid hervorzuheben?

Antwort. Sättigt man eine verdünnte Lösung von seleniger Säure (H_2SeO_3) bei

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.


Das **vollständige**

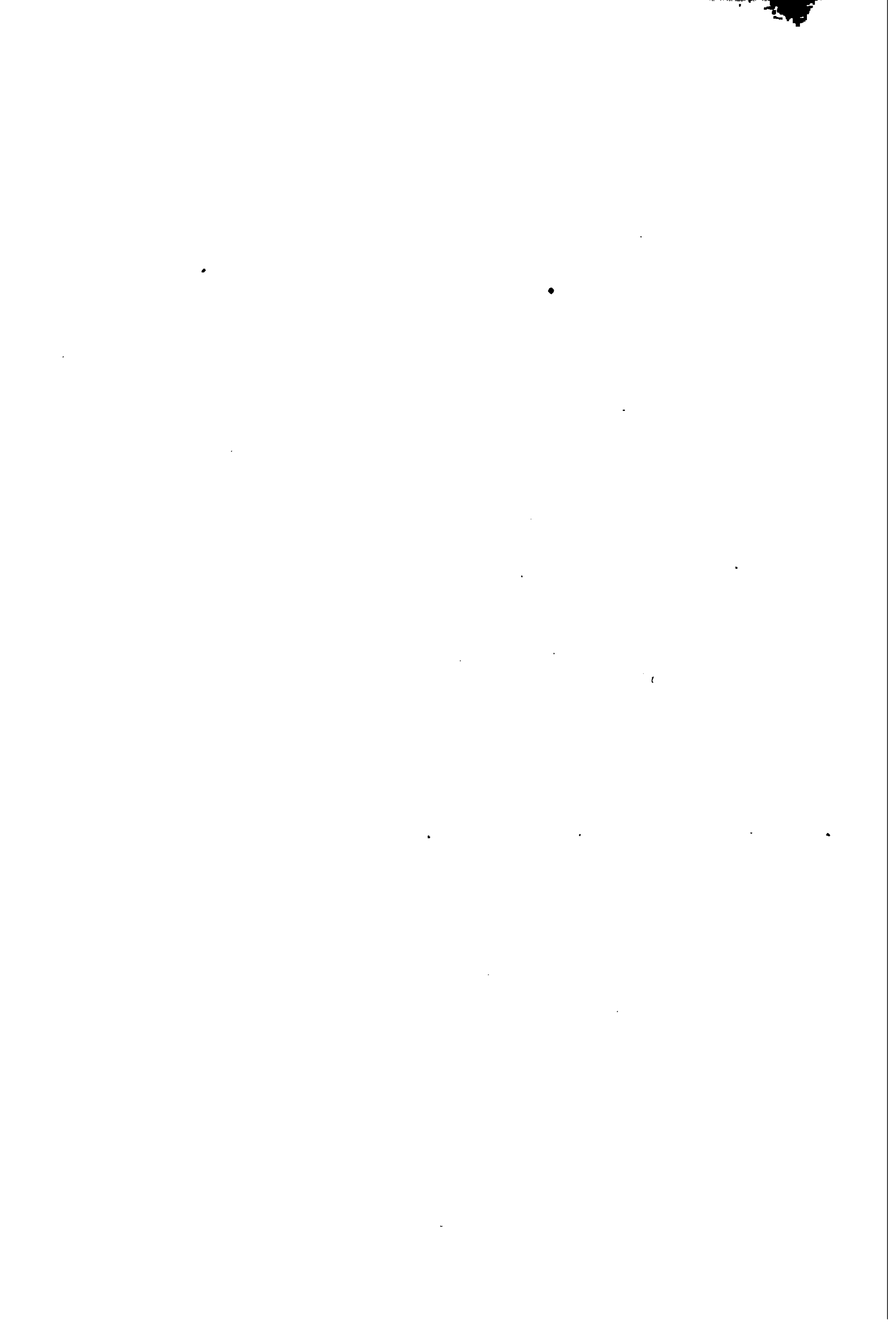
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

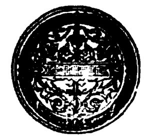
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



545. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 537. — Seite 625—640.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.
Fortsetzung von Heft 537. — Seite 625—640.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint **monatlich** in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust**, Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer**, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

0 bis 5° mit durch Eis gekühltem Schwefelwasserstoff (H_2S), so fällt ein citronengelbes Pulver aus. Wäscht man nun dasselbe gehörig aus, trocknet es hierauf im Vakuum, überschichtet es dann in einem geschlossenen Gefäss mit etwas Schwefelkohlenstoff, so beginnt bald von der Oberfläche der Masse aus eine Kristallisation und in einigen Tagen hat sich der ganze Niederschlag in Kristalle verwandelt. Ersetzt man jetzt den mit Schwefel beladenen Schwefelkohlenstoff wieder durch reinen, giesst nach einigen Augenblicken auch diesen wieder ab und wäscht schliesslich die Kristallmasse nacheinander mit Benzol und Alkohol aus, so erhält man kleine, glänzende, durchsichtige und orangegelbe Blättchen von reinem Selenmonosulfid oder Einfach-Schwefelselen (SeS).

Es hat ein spezif. Gewicht von 3,056 bei 0° und von 3,035 bei 52°, schmilzt in der Hitze unter Dissociation, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Schwefelkohlenstoff, lässt sich aber aus diesem nicht wieder durch Kristallisation erhalten und wird durch Alkohol allmählich zersetzt.

Das Selenmonosulfid wurde von *Rathke* entdeckt[1]), aber in reinem Zustand von *A. Ditte* zuerst dargestellt.

Erkl. 1686. *Rose* betrachtete den in einer Lösung von seleniger Säure durch Schwefelwasserstoff erzeugten, erst zitronengelb, dann pomeranzengelb und getrocknet rot erscheinenden Niederschlag (siehe Erkl. 1678) als ein Gemenge von Schwefel und Selen in dem Verhältnis Se : S_2, da er nicht wie Schwefeltellur in Ammoniak löslich ist. *Rathke* hat aber gezeigt, dass dieser Niederschlag aus Schwefel und einer Selenschwefelverbindung besteht. Er löste die in der Kälte erhaltene Schwefelselenfällung in Schwefelkohlenstoff, verdunstete die Lösung und stellte dann durch eine genaue Untersuchung fest, dass die so erhaltenen kleinen rotgelben Kristalle in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich waren und 63,86 % Selen und 36,0 % Schwefel enthielten, während einer Verbindung SeS_2 = 55,42 % Selen und 44,58 % Schwefel entsprechen würden. In den analysierten Kristallen war also eine Selenschwefelverbindung von geringerem Schwefelgehalt enthalten.

[1]) Siehe Erkl. 1686.

2). Ueber das Selenschwefeltrioxyd im allgemeinen.

Formel = $SeSO_3$. Molekulargewicht = 159.

Frage 634. Was ist hauptsächlich von dem Selenschwefeltrioxyd zu erwähnen?

Antwort. Wird Selen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure zusammengebracht, so löst sich dasselbe unter Bildung von Selenschwefeltrioxyd mit grüner Farbe[1]). Leichter und reiner erhält man aber das Selenschwefeltrioxyd ($SeSO_3$), wenn man, ähnlich wie bei der Darstellung von Schwefelsesquioxyd[2]) das Selen in reines flüssiges Schwefeltrioxyd einträgt:

[1]) Siehe Erkl. 1644.
[2]) „ Antw. auf Frage 537.

Erkl. 1687. Die Dissociation des Selenschwefeltrioxyds vollzieht sich entsprechend der Gleichung:

$$4SeSO_3 = 2SeO_2 + 4SO_2 + Se_2$$
Selenschwefeltrioxyd, Selendioxyd, Schwefeldioxyd, Selen

Erkl 1688. Die Zersetzung des Selenschwefeltrioxyds durch Wasser kann durch die folgende Gleichung erläutert werden:

$$3SeSO_3 + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2SeO_3 + 2SO_2 + Se_2$$
Selenschwefeltrioxyd, Wasser, Schwefelsäure, Selenige Säure, Schwefeldioxyd, Selen

$$2SO_3 + Se_2 = 2SeSO_3$$
Schwefeltrioxyd, Selen, Selenschwefeltrioxyd

Es erweicht dann das Selen in dem Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd zu einer tief dunkelgrünen, dickflüssigen und allmählich erstarrenden Masse, von welcher man das überschüssige Schwefeltrioxyd abgiesst, den Rest desselben durch vorsichtiges Erwärmen verflüchtigt und hierauf die Verbindung mit einem scharfen Glasspatel herausschabt.

Das Selenschwefeltrioxyd ($SeSO_3$) hat in Stücken eine schmutzig grüne, zu Pulver zerdrückt eine gelbe Farbe, ist beständiger als Schwefelsesquioxyd und wird bei gelindem Erwärmen nicht zersetzt.

Bei starker Hitzeeinwirkung zerfällt das Selenschwefeltrioxyd ohne vorher zu schmelzen in Selen- und Schwefeldioxyd und Selen [1]) und beim Zusammentreffen mit Wasser unter heftiger Reaktion in Selen, Schwefeldioxyd, selenige Säure und Schwefelsäure [2]).

Das Selenschwefeltrioxyd findet keine technische Verwertung und hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1687.
[2]) „ „ 1688.

3). Ueber das Schwefelselenoxytetrachlorid im allgemeinen.

Formel = $SSeO_3Cl_4$ oder $SO_2\left\{\begin{matrix}O\text{–}SeCl_3\\Cl\end{matrix}\right.$. Molekulargewicht = 301.

Frage 635. Was kann man von dem Schwefelselenoxytetrachlorid anführen?

Erkl. 1689. Das Schwefelselenoxytetrachlorid ($SSeO_3Cl_4$) bildet sich unter anderem auch beim Erwärmen von Schwefelsäure, von Pyroschwefelsäure und von Disulfuryloxydichlorür mit Selentetrachlorid:

$$2H_2SO_4 + 3SeCl_4 = 2SSeO_3Cl_4 + SeO_2 + 4HCl$$
Schwefelsäure, Selentetrachlorid, Schwefelselenoxytetrachlorid, Selendioxyd, Chlorwasserstoff

$$H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SSeO_3Cl_4 + H_2SO_4$$
Pyroschwefelsäure, Schwefelsäure

$$S_2O_5Cl_2 + SeCl_4 = SSeO_3Cl_4 + SO_2 + Cl_2$$
Disulfuryloxydichlorür, Schwefeldioxyd, Chlor

Antwort. Das Schwefelselenoxytetrachlorid ($SSeO_3Cl_4$), welches als eine Chlorsulfonsäure (Sulfurylchlorürhydrat) $SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$ aufgefasst werden kann, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch den einwertigen Rest $SeCl_3$ ersetzt ist, und welches dem Schwefeloxytetrachlorür $S_2O_3Cl_4$ vollkommen entspricht, lässt sich auf die mannigfachste Weise darstellen [1]).

Am besten erhält man das Schwefelselenoxytetrachlorid ganz ebenso wie das Schwefeloxytetrachlorür, indem man Sul-

[1]) Siehe Erkl. 1689.

furylchlorürhydrat auf Selentetrachlorid einwirken lässt[1]):

$$SeCl_4 + HSO_3Cl = SSeO_2Cl_4 + HCl$$

Selen-tetra-chlorid | Sulfuryl-chlorürhydrat | Schwefelselen-oxytetrachlorid | Chlor-wasser-stoff

Es hat äusserlich eine grosse Aehnlichkeit mit der analogen Schwefelverbindung $S_2O_3Cl_4$, unterscheidet sich aber in chemischer Beziehung von dieser durch eine bedeutendere Beständigkeit und ein verschiedenes Verhalten ganz wesentlich.

Das Schwefelselenoxytetrachlorid bildet farblose und nadelförmige Kristalle, welche sich bei Luftabschluss längere Zeit unzersetzt aufbewahren lassen, beim Erwärmen nicht zerfallen und bei 165° zu einer gelblichen, bei 183° siedenden Flüssigkeit schmelzen.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird es kaum verändert, zerfliesst an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser fast augenblicklich in selenige Säure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff:

$$SSeO_2Cl_4 + 4H_2O = H_2SeO_3 + H_2SO_4 + 4HCl$$

Schwefelselenoxytetrachlorid | Wasser | Selenige Säure | Schwefelsäure | Chlorwasserstoff

Das Schwefelselenoxytetrachlorid, welches erst in neuerer Zeit von *Fr. Clausnizer* als solches erkannt und in reinem Zustand dargestellt wurde[2]), hat bis jetzt nur ein wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 1690. Um Schwefelselenoxytetrachlorid darzustellen, erwärmt man ein Gemisch von 2 Mol. Chlorsulfonsäure und 1 Mol. Selentetrachlorid. Letzteres löst sich dann unter Entweichen von Chlorwasserstoff und etwas Schwefeldioxyd und Chlor. Lässt man nun die jetzt erhaltene gelbe bis rotbraune Flüssigkeit erkalten, so erstarrt dieselbe zu einem aus feinen weissen und meist kreisförmig angeordneten Nadeln bestehenden faserigen Kristallkuchen, welcher noch mit unzersetzt gebliebener Chlorsulfonsäure durchfeuchtet ist. Um letztere aus der Masse zu entfernen, breitet man dieselbe auf Stücken von porös gebrannten Thonplatten aus und stellt diese in einen Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure.

Erkl. 1691. Das Schwefelselenoxytetrachlorid hatte aller Wahrscheinlichkeit nach schon *Rose* erhalten. Als er nämlich Selentetrachlorid mit Schwefeltrioxyd behandelte, erhielt er eine Verbindung, welche er als der Formel:

$$2(SCl_6, 5SO_3)5(SeCl_4, SeO_2)$$

entsprechend zusammengesetzt betrachtete, von der aber *Berzelius* schon vermutete, dass sie „schwefelsaures Selenchlorür“: SO_3SeCl_4 sei.

[1]) Siehe Erkl. 1690.
[2]) „ „ 1691.

4). Ueber die Selendithionigsäure oder Selenoschwefelsäure im allgemeinen.

Formel = H_2SSeO_3. Molekulargewicht = 161.

Frage 636. Was ist von der Selendithionigsäure bemerkenswert?

Antwort. Die Selendithionigsäure[1]) ist nur in Salzen bekannt. Erwärmt man nämlich Selen mit einer neutralen Lösung von schwefligsaurem Kalium (Kaliumsulfit), so wird dasselbe, ähnlich wie der Schwefel,

Erkl. 1692. Die hypothetische Selendithionigsäure (H_2SSeO_3) wird auch noch „selenunterschweflige Säure“ und „Selenunterschwefelsäure“ genannt.

[1]) Siehe Erkl. 1692.

zu dithionigsaurem, unterschwefligsaurem oder thioschwefelsaurem Kalium [1]), zu selendithionigsaurem, selenunterschwefligsaurem oder selenoschwefelsaurem Kalium gelöst [2]):

$$2K_2SO_3 + Se_2 = 2K_2SSeO_3$$

Kaliumsulfit (neutrales) — Selen — Selenoschwefelsaures Kalium

Das selenoschwefelsaure Kalium ist mit dem Thiosulfat isomorph und wird, analog diesem, von Säuren unter Abscheidung von Selen zersetzt:

$$2K_2SSeO_3 + 4HCl = 4KCl + 2H_2O + 2SO_2 + Se_2$$

Selenoschwefelsaures Kalium — Chlorwasserstoffsäure — Chlorkalium — Wasser — Schwefeldioxyd — Selen

(Siehe Erkl. 1528.)

Erkl. 1693. Von 365 Teilen schwefligsaurem Kalium werden 102 Teile und von 360 Teilen schwefligsaurer Magnesia 116 Teile Selen gelöst.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 572.
[2]) „ Erkl. 1693.

5). Ueber die Selentrithionsäure oder Dithioselensäure im allgemeinen.

Formel = $H_2S_2SeO_6$. Molekulargewicht = 241.

Frage 637. Was kann man von der Selentrithionsäure anführen?

Antwort. Auch die Selentrithionsäure ($H_2S_2SeO_6$) ist nicht in freiem Zustand, sondern nur in Form von Salzen bekannt.

Von den letzteren bildet sich besonders die Kaliumverbindung in reichlichem Masse, wenn Selen mit der Lösung eines Gemisches von neutralem und saurem schwefligsaurem Kalium erwärmt und wenn einer konzentrierten Lösung von selendithionigsaurem Kalium nur saures schwefligsaures Kalium oder zuerst neutrales schwefligsaures Kalium [1]) und hierauf konzentrierte selenige Säure zugesetzt wird:

$$3K_2SO_3 + K_2SSeO_2 + 3H_2SeO_3 = 2K_2S_2SeO_6 + 2K_2SeO_3 + 3H_2O$$

Schwefligsaures Kalium (neutrales) — Selendithionigsaures Kalium — Selenige Säure — Selentrithionsaures Kalium — Selenigsaures Kalium — Wasser

Erkl. 1694. Bei der Darstellung von selentrithionsaurem Kalium aus selendithionigsaurem Kalium und seleniger Säure hat der Zusatz von neutralem schwefligsaurem Kalium den Zweck, die sonst erfolgende Selenausscheidung zu verhindern.

[1]) Siehe Erkl. 1694.

Erkl. 1695. Wegen der grossen Aehnlichkeit zwischen Selen und Schwefel in chemischer Hinsicht hat man versucht, auch die den anderen Säuren des Schwefels entsprechenden Selenverbindungen darzustellen. Es ist aber bis jetzt nur gelungen, und zwar zuerst *Rathke*, Salze zweier Säuren, nämlich der beiden Selenthiosäuren: Selendithionigsäure und Selentrithionsäure, darzustellen, welche gleichzeitig Schwefel und Selen enthalten und den Salzen der dithionigen Säure und der Trithionsäure entsprechen.

Es kristallisiert dann beim Eindampfen der Flüssigkeit das selentrithionsaure Kalium in glänzenden und zuweilen etwas grünlichgelb gefärbten und luftbeständigen Prismen aus, welche in Wasser, ohne eine Zersetzung zu erleiden, löslich sind.

Die Verbindungen beider Selenthionsäuren [1]) haben nur eine wissenschaftliche Bedeutung und finden keine praktische Nutzanwendung.

[1]) Siehe Erkl. 1695.

L. Ueber das Tellur.

Symbol = Te. Atomgewicht = 128. (Zwei-, vier- und sechswertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Tellurs im allgemeinen.

Frage 638. Wie findet sich das Tellur hauptsächlich in der Natur vor?

Erkl. 1696. Das Tellur wurde von den früheren Mineralogen auch noch: Aurum paradoxum (seltsames oder wunderbares Gold), Metallum problematicum (zweifelhaftes Metall) und Sylvan genannt.

Erkl. 1697. Von den tellurhaltigen siebenbürgischen Golderzen sind zu erwähnen: das Schrifterz (Weisstellur od. Sylvanit) = $(Ag_2Au)Te_3$ und das Blättererz = $(AuPb)_2(TeSSb)_3$.

Erkl. 1698. Bei Schemnitz in Ungarn findet sich von tellurhaltigen Erzen vorzugsweise der Tetradymit = $(2Bi_2Te_3 + Bi_2S_3)$, ein isomorphes Gemisch von Wismut, Tellur und Schwefel und auf der Silbergrube Savodinskoi am Altai ausser Tellurblei oder Altait = $PbTe$ das Tellursilber = Ag_2Te, welches bis zu 37 % Tellur enthält.

Erkl. 1699. Ausser gediegenem Tellur kommen in Amerika hauptsächlich die folgenden Tellurerze vor: Gemische von Tellurwismut = (Bi_2Te_3) und Schwefel-Tellurwismut = $(Bi_2S_3 + 2Bi_2Te_3)$, Gemenge von Hessit = (Ag_2Te), Petzit = $(Au_2Te + 3Ag_2Te)$, Altaït = $PbTe$, Melonit = Ni_2Te_3, Calaverit = $AuTe_2$, Montanit = $(Bi_2O_3, TeO_3 + H_2O)$ oder $(Bi_2O_3, TeO + 2H_2O)$ und Selen-Tellurwismut neben Schwefel-Selen-Tellurwismut.

Antwort. Das Tellur (Te) [1]), dessen Name von „tellus“, die Erde, abgeleitet ist [2]), findet sich äusserst selten und nur in geringen Mengen in der Natur.

Gediegen, aber eisen- und goldhaltig, kommt das Tellur hauptsächlich auf der Grube „Mariahilf“ bei Zalathna (oder Salathna) in Siebenbürgen vor und in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Antimon und Wismut etc. in verschiedenen anderen siebenbürgischen Golderzen [3]).

Ebenso werden bei Schemnitz in Ungarn und auf der Silbergrube Savodinskoi am Altai [4]) tellurhaltige Erze in wechselnder Menge angetroffen. Aber auch in Amerika hat man in neuerer Zeit an mehreren Orten Tellur in den verschiedensten Formen gefunden, so besonders in Kalifornien, Virginien, Brasilien, Mexiko und Bolivia [5]).

[1]) Siehe Erkl. 1696.
[2]) „ „ 1636.
[3]) „ „ 1697.
[4]) „ „ 1698.
[5]) „ „ 1699.

2). Ueber die Gewinnung des Tellurs im allgemeinen.

Frage 639. Was ist von der Gewinnung des Tellurs zu bemerken?

Antwort. Die Gewinnung des Tellurs aus den Tellur führenden Erzen ist sehr

Erkl. 1700. Der „Schlich" oder die „Schliege" (hüttenmännische Ausdrücke) ist das klar gepochte (fein gepulverte) Mineral bezw. das bei der nassen Aufbereitung durch Pochen und Schlämmen erzielte und vom grössten Teile des tauben Gesteins oder der Bergart befreite und daher metallhaltigere Erzpulver.

Erkl. 1701. Zur Reindarstellung von Tellur empfiehlt *Himley* folgendes Verfahren:

Das Rohtellur wird geschmolzen und dann in dasselbe ein Stück Platindraht gesteckt, so dass letzterer nach dem Erkalten in dem Tellurblock haftet. Hierauf schlägt man den letzteren in Baumwolltuch ein, indem man dasselbe mit Bindfaden derart über dem Metall an dem Platindraht fest zusammenschnürt, dass der Tellurblock in einem Beutel eingeschlossen ist. Alsdann hängt man das eingehüllte Stück Metall soweit in ein mit verdünnter Kaliumhydroxydlösung gefülltes Glasgefäss, in welches bereits eine mit Leitungsdraht versehene und unten rechtwinkelig gebogene Platinplatte gestellt ist, dass es letztere nicht berührt, aber vollständig von der Flüssigkeit bedeckt wird. Verbindet man dann das Drahtende vom Tellur mit dem Zinkpol (— p) und das Drahtende der Platinplatte mit dem Kohlenpol (+ p) einer starken elektrischen Batterie, so findet innerhalb der Umhüllung, an der Oberfläche des Metallstücks, eine fortwährende Bildung von Tellurkalium statt:

$$Te_2 + 4KOH = 2K_2Te + 2H_2O + O_2$$

Tellur, Kaliumhydroxyd, Tellurkalium, Wasser, Sauerstoff

Letzteres sinkt dann in dem Masse als es gebildet wird mit violettbrauner Farbe zu Boden, um dort, sobald es in die Nähe der unter dem Tellur befindlichen Platinplatte anlangt, von dem dort elektrolytisch entwickelten Sauerstoff wieder in metallisches Tellur und Kaliumoxyd bezw. Kaliumhydroxyd zersetzt zu werden:

$$2K_2Te + O_2 + 2H_2O = Te_2 + 4KOH$$

Tellurkalium, Sauerstoff, Wasser, Tellur, Kaliumhydroxyd

umständlich und je nach der Zusammensetzung derselben verschieden. So wird z. B. zur Darstellung des Tellurs im grossen aus den siebenbürgischen Golderzen von *A. Löwe* folgendes Verfahren angegeben:

Die Erze werden in feinen Schlich[1]) verwandelt und dann, zur Entfernung der Kohlensäureverbindungen, mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen. Alsdann wird der so vorbereitete Schlich in einem gusseisernen Kessel nach und nach mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure vermengt und solange zum Kochen erhitzt, bis sich kein Schwefeldioxyd mehr entwickelt. Hierauf bringt man die so zersetzte und nun tellurigsäurehaltige Masse in einen bleiernen Kasten und übergiesst sie mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ist. Es fällt dann Silber als Chlorsilber aus und tellurige Säure geht in Lösung. Bringt man jetzt zu der klar abgezogenen Flüssigkeit metallisches Zink, so scheidet sich hauptsächlich das Tellur in Form eines feinkörnigen Niederschlags aus, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und zur Entfernung von überschüssigem Zink mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digeriert, nochmals ausgewässert und nun getrocknet wird.

Das so erhaltene Rohtellur enthält aber noch etwas Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei und muss daher noch weiter gereinigt werden[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1700.
[2]) „ „ 1701.

3). Ueber die Eigenschaften des Tellurs im allgemeinen.

Frage 640. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich das Tellur?

Antwort. Das Tellur (Te) ist silberweiss, vollkommen metallglänzend[1]), blätterig, spröde und daher auch leicht zerreibbar, hat ein spezif. Gewicht von 6,2578, leitet die Elektricität schlecht und die Wärme wenig und kristallisiert in Rhomboëdern.

An der Luft erhitzt entzündet sich

[1]) Siehe Erkl. 1702.

Erkl. 1702. Das Tellur gehört zu denjenigen Elementen, welche in ihren physikalischen Verhältnissen den Metallen sehr nahe kommen und bei denen man zweifelhaft war, ob sie in die Klasse der Metalle oder in die der Metalloide gerechnet werden sollten.

das Tellur und verbrennt mit schön blauer und grün geränderter Flamme unter Verbreitung eines weissen, dichten Rauches und eigentümlich schwach sauren Geruches zu Tellurdioxyd.

Das Tellur schmilzt bei 525°, fängt bei Rotglut an zu sieden, um in Form eines goldgelben Dampfes zu destillieren [1]).

In seinem chemischen Verhalten steht das Tellur dem Schwefel und Selen sehr nahe. Es wird von konzentrierter Schwefelsäure, ähnlich wie das Selen, mit Purpurfarbe gelöst und dann beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert als schwarzes Pulver niedergeschlagen.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure aber allmählig in tellurige Säure übergeführt.

Mit höchstkonzentrierter Kaliumhydroxydlösung gekocht löst sich das Tellur, gleich dem Schwefel und Selen, zu einer roten, Tellurkalium und tellurigsaures Kalium enthaltenden Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten oder Verdünnen alles Tellur wieder abscheidet.

Erkl. 1703. Das Tellur lässt sich durch Destillation von beigemischten Metallen befreien. Wird die Tellurdestillation in einem Strome trockenen Wasserstoffgases vorgenommen, so wird auch etwa beigemischtes Selen fortgeführt, indem dasselbe dann als Selenwasserstoff entweicht.

[1]) Siehe Erkl. 1703.

---

4). Ueber die Verwertung und Entdeckung des Tellurs im allgemeinen.

Frage 641. Was kann man von der Verwertung und Entdeckung des Tellurs im allgemeinen anführen?

Antwort. Das Tellur (Te) hat bis jetzt eine nennenswerte Nutzanwendung noch nicht gefunden und dient nur rein wissenschaftlichen Zwecken.

Dieses Element wurde von *Klaproth* [1]) in siebenbürgischem Golderze, welches er von *Müller von Reichenstein* mit der Vermutung erhalten hatte, dass darin ein eigentümliches Metall enthalten sei [2]), 1798 entdeckt und dann Tellur genannt [3]).

Es glaubte nämlich *Müller von Reichenstein* bereits schon 1782, in einigen siebenbürgischen Golderzen ein fremdes Metall zu erkennen. Er schickte auch von diesen Erzen, seinen eigenen Untersuchungen misstrauend, an *Torbern Berg-*

Erkl. 1704. *Mart. Heinr. Klaproth,* geb. am 1. Dezember 1743 in Wernigerode, war Apotheker und später Professor der Chemie in Berlin, wo er am 1. Januar 1817 starb.

Erkl. 1705. Näher untersucht wurde das Tellur 1832 von *Berzelius*, dem wir auch, mit wenigen Ausnahmen, das was über das Tellur und seine Verbindungen im grossen und ganzen bekannt ist, zu verdanken haben. Zu diesen Arbeiten wurde *Berzelius* das seltene Mineral in grösserer Menge von *Wehrle* in Schemnitz geliefert.

[1]) Siehe Erkl. 1704.
[2]) „ „ 1705.
[3]) „ „ 1636.

mann zur näheren Analyse. Dieser wagte aber auch nichts weiter zu sagen, als dass der darin enthaltene unbekannte Metallkörper von anderer Natur sei als das Spiessglanzmetall (Antimon).

36). Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Wasserstoff.

Frage 642. Was ist über die Verbindbarkeit des Tellurs mit Wasserstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Tellur vereinigt sich mit dem Wasserstoff direkt, und zwar wie das Selen, nur in einem einzigen Verhältnis zu dem analog dem Wasser zusammengesetzten, aber bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Hydrür: H_2Te = Tellurwasserstoff [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1706.

Erkl. 1706. Die direkte Verbindbarkeit von Tellur mit Wasserstoff wurde zuerst von *Löwe* angegeben, konnte aber von *Wöhler* und *Schönlein* nicht bestätigt werden. Erst in neuerer Zeit hat *Fr. Becker* sicher nachgewiesen, dass eine direkte Tellurwasserstoffbildung stattfindet, wenn Tellur im Wasserstoffstrome erhitzt wird.

Ueber den Tellurwasserstoff im allgemeinen.

Formel = H_2Te. Molekulargewicht = 130.

Frage 643. Was kann man von dem Tellurwasserstoff hervorheben?

Antwort. Der Tellurwasserstoff (H_2Te) wird am besten erhalten, wenn man in einem Gasentwickler Tellurzink [1]) mit verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure übergiesst:

$$ZnTe + 2HCl = H_2Te + ZnCl_2$$

Tellurzink, Chlorwasserstoffsäure, Tellurwasserstoff, Zinkchlorid

Er gleicht ganz dem Schwefelwasserstoff, riecht diesem auch ähnlich, brennt mit blauer Flamme und dissociiert sich bei mässigem Erhitzen in Tellur und Wasserstoff [2]), wird aber bei höherer Temperatur beständiger.

Wasser absorbiert das Tellurwasserstoffgas in ziemlicher Menge, seine wässerige Lösung wird aber vom Sauerstoff der Luft unter Abscheidung von Tellur zersetzt.

Das Tellurwasserstoffgas fällt aus den Salzlösungen der Erzmetalle unlösliche

[1]) Siehe Erkl. 1707.
[2]) „ „ 1708.

Erkl. 1707. Das Tellurzink (ZnTe) wird erhalten, wenn man Zink und Tellur zusammen schmilzt.

Erkl. 1708. Auf die leichte Zersetzbarkeit des Tellurwasserstoffs beim Erwärmen hat *Ditte* eine Methode zur Darstellung von reinem Tellur basiert. Lässt man nämlich Tellurwasserstoffgas ein teilweise erhitztes Rohr passieren, so setzt sich das abgeschiedene Tellur in dem kalten Teil der Röhre in bis 20 mm langen und glänzend rein weissen Prismen ab.

Er...
hält...
bei de...
Klasse d...
gerechnet ...

Tellurmetalle, bildet aber mit den Alkalien und den alkalischen Erdmetallen lösliche Tellurete.

Auch der Tellurwasserstoff hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

37). Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit den Halogenen, die sog. Tellurhaloide.

Frage 644. Was ist über die Tellurhaloide im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Tellur (Te) bildet mit den Halogenen zwei Verbindungen, nämlich nur Di- und Tetrahaloide von der allgemeinen Formel $Te h_2$ und $Te h_4$, wenn h ein Halogenatom bedeutet[1]).

Die von dem Schwefel und Selen existierenden Halogenverbindungen: $S_2 h_2$ und $Se_2 h_2$ sind vom Tellur noch nicht bekannt.

[1]) Siehe Erkl. 1709.

Erkl. 1709. Bis jetzt existieren folgende Tellurhaloide:

a). Chlorverbindungen des Tellurs:
   1). Tellurdichlorid . . = $TeCl_2$
   2). Tellurtetrachlorid = $TeCl_4$
b). Bromverbindungen des Tellurs:
   1). Tellurdibromid . . = $TeBr_2$
   2). Tellurtetrabromid = $TeBr_4$
c). Jodverbindungen des Tellurs:
   1). Tellurdijodid . . . = TeJ_2
   2). Tellurtetrajodid . = TeJ_4
d). Fluorverbindung des Tellurs:
   Tellurtetrafluorid . . = $TeFl_4$

a). Ueber die Chlorverbindungen des Tellurs.

1). Ueber das Tellurdichlorid im allgemeinen.

Formel = $TeCl_2$. Molekulargewicht = 199.

Frage 645. Was ist von dem Tellurdichlorid bemerkenswert?

Antwort. Leitet man über Tellur trockenes Chlorgas, so findet eine direkte Vereinigung beider Elemente zu Tellurdichlorid[1]) statt.

Besser und leichter rein wird aber das Tellurdichlorid ($TeCl_2$) durch Destillation eines Gemisches von gleichen Teilen Tellurtetrachlorid und feingepulvertem Tellur erhalten:

$$\underset{\text{Tellurtetrachlorid}}{2TeCl_4} + \underset{\text{Tellur}}{Te_2} = \underset{\text{Tellurdichlorid}}{4TeCl_2}$$

Es ist ein schwarzer, amorpher, leicht schmelzbarer und flüchtiger Körper, dessen Dampf bei Gegenwart von Luft purpurrot

[1]) Siehe Erkl. 1710.

Erkl. 1710. Das Tellurdichlorid ($TeCl_2$) führt auch noch die Bezeichnungen: Tellurchlorid, Tellurchlorür und Tellurdichlorür.

Erkl. 1711. Das Tellurdichlorid ($TeCl_2$) wird durch Wasser in tellurige Säure, Chlorwasserstoff und freies Tellur zersetzt:

$$4TeCl_2 + 6H_2O = 2H_2TeO_3 + 8HCl + Te_2$$

Tellurdichlorid — Wasser — Tellurige Säure — Chlorwasserstoff — Tellur

und die Flüssigkeit erscheint dann durch die ausgeschiedene tellurige Säure milchig weiss getrübt.

Wird aber diese Zersetzung des Tellurdichlorids durch Chlorwasserstoffsäure oder mittels Wasser, welches eine reichliche Menge derselben enthält, bewirkt, so bleibt die gebildete tellurige Säure gelöst und die Hälfte des Tellurs scheidet sich in metallischem Zustand aus.

und nach dem Verdrängen derselben gelb erscheint.

Das Tellurdichlorid ist hygroskopisch, wird von Wasser zersetzt [1]) und lässt sich mit Tellur und Tellurtetrachlorid in jedem Verhältnis zusammenschmelzen.

Eine technische Bedeutung hat das Tellurdichlorid nicht erlangt.

[1]) Siehe Erkl. 1711.

2). Ueber das Tellurtetrachlorid im allgemeinen.

Formel = $TeCl_4$. Molekulargewicht = 270.

Frage 646. Was kann man von dem Tellurtetrachlorid anführen?

Antwort. Das Tellurtetrachlorid [1]) wird erhalten, indem man solange Chlor über gelinde erwärmtes Tellur leitet, bis eine dunkelgelbe und klare Flüssigkeit entstanden ist. Letztere wird beim Erkalten erst hellgelb und kristallisiert dann, im Moment des Erstarrens, zu einer weissen Masse.

Das Tellurtetrachlorid ($TeCl_4$) ist weniger leicht flüchtig als das Tellurdichlorid ($TeCl_2$). Es bildet beim Erhitzen einen dunkelgelben Dampf, zerfliesst sehr leicht an der Luft, wird von kaltem Wasser in unlösliches Telluroxychlorid und tellurige Säure zersetzt und von heissem Wasser zu telluriger Säure gelöst, welche beim Erkalten herauskristallisiert.

Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird das Tellurtetrachlorid unzersetzt aufgenommen [2]).

Es bietet nur ein wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 1712. Das Tellurtetrachlorid ($TeCl_4$) wird auch noch: Tellurchlorid und Tellursuperchlorür genannt.

Erkl. 1713. Die Auflösung des Tellurtetrachlorids in Chlorwasserstoffsäure kann als eine Lösung von Tellurdichlorid betrachtet werden. Sie ist gelb und gibt, mit Wasser verdünnt, einen Niederschlag von telluriger Säure (siehe Erkl. 1711).

[1]) Siehe Erkl. 1712.
[2]) „ „ 1713.

b). Ueber die Bromverbindungen des Tellurs.

1). Ueber das Tellurdibromid im allgemeinen.

Formel = $TeBr_2$. Molekulargewicht = 288.

Frage 647. Was ist von dem Tellurdibromid zu erwähnen?

Antwort. Das Tellurdibromid [1]) kann sowohl ganz wie das Tellurdichlorid, als

Erkl. 1714. Das Tellurdibromid ($TeBr_2$) wird auch noch kurz „Tellurbromür“ genannt.

[1]) Siehe Erkl. 1714.

auch direkt aus seinen Elementen dargestellt werden.

Es bildet gewöhnlich eine leicht schmelzbare, nicht kristallinische Masse, welche in violetten und sich in Form schwarzer Nadeln wieder verdichtenden Dämpfen sublimiert.

In chemischer Beziehung verhält sich das nur wissenschaftlich interessante Tellurdibromid ($TeBr_2$) analog dem Tellurdichlorid ($TeCl_2$).

2). Ueber das Tellurtetrabromid im allgemeinen.

Formel = $TeBr_4$. Molekulargewicht = 448.

Frage 648. Was kann man von dem Tellurtetrabromid hervorheben?

Antwort. Das Tellurtetrabromid [1]) wird erhalten, indem man feingepulvertes oder gefälltes Tellur in kühlgehaltenem Brom auflöst und dann den Ueberschuss des letzteren durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad verdampft [2]).

Es bildet eine dunkelgelbe (brandgelbe) Masse, die beim Erwärmen zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt, sublimiert und beim Erkalten kristallinisch erstarrt.

Von wenig Wasser wird das Tellurtetrabromid ($TeBr_4$) unverändert zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, die sich beim Verdünnen in tellurige Säure und Bromwasserstoff zersetzt und farblos wird:

$$\underset{\text{Tellurtetrabromid}}{TeBr_4} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Tellurige Säure}}{H_2TeO_3} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{4HBr}$$

Wird eine wässerige Lösung des Tellurtetrabromids über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich dasselbe in Form von wasserhaltigen rubinroten Kristallen aus, indem sich die tellurige Säure und der Bromwasserstoff wieder zu Tellurtetrabromid vereinigen.

Mit Tellur verbindet sich das Tellurtetrabromid zu Tellurdibromid [3]).

Erkl. 1715. Das Tellurtetrabromid ($TeBr_4$) hat auch noch die Namen: Tellurbromid, Tellursuperbromid und Tellurtetrabromür.

Erkl. 1716. Zur Darstellung grösserer Mengen Tellurtetrabromids digeriert man in einem geschlossenen Glaskolben gefälltes Tellur mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und Brom und setzt solange nach dem jedesmaligen Verschwinden des letzteren neue Brommengen zu, bis alles Tellur gelöst ist und dampft dann im Wasserbad das Ganze zur Trockene ab.

Erkl. 1717. Das Tellurtetrabromid ($TeBr_4$) hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung. Es bildet mit Bromkalium die sich in grossen dunkelroten Kristallen abscheidende Verbindung $2KBrTeBr_4 + 3H_2O$ = Kalium-Tellurtetrabromid, welche *von Hauer* zur Bestimmung des Atomgewichts vom Tellur benutzt hat.

[1]) Siehe Erkl. 1715.
[2]) „ „ 1716.
[3]) „ „ 1717.

c). Ueber die Jodverbindungen des Tellurs.

1). Ueber das Tellurdijodid im allgemeinen.

Formel = TeJ_2. Molekulargewicht = 382.

Frage 649. Was ist von dem Tellurdijodid bemerkenswert?

Antwort. Tellur und Jod lassen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. Erhitzt man ein Gemenge von etwas überschüssigem Jod und Tellur gelinde, so verflüchtigt sich das überschüssige Jod und Tellurdijodid [1]) bleibt als glänzend schwarze und schmelzbare Masse zurück.

Es sublimiert in kristallinischen Flocken, wird von Wasser nicht zersetzt und bietet weiter kein wissenschaftliches Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1718.

Erkl. 1718. Das Tellurdijodid (TeJ_2) wird unter anderem auch als „Tellurjodür" und „Tellurdijodür" aufgeführt.

2). Ueber das Tellurtetrajodid im allgemeinen.

Formel = TeJ_4. Molekulargewicht = 636.

Frage 650. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich das Tellurtetrajodid?

Antwort. Das Tellurtetrajodid [1]) wird erhalten, wenn man gepulverte tellurige Säure (H_2TeO_3) mit einer starken Lösung von Jodwasserstoffsäure (HJ) digeriert [2]).

Es bildet zarte eisengraue bis schwarze und abfärbende Körnchen, welche bei längerem Erwärmen in Jod und Tellurdijodid zerfallen.

Das Tellurtetrajodid (TeJ_4) ist weniger beständig, gibt mit kochendem Wasser eine dunkelbraune Lösung und graubraunes Oxyjodid bleibt zurück.

Mit Jodwasserstoffsäure bildet es eine Lösung, aus der beim Verdampfen über konzentrierter Schwefelsäure und gebranntem Kalk dunkle, metallglänzende Prismen (wahrscheinlich eine Verbindung beider Körper) kristallisieren und welche mit einem Alkali neutralisiert bezw. gesättigt, beim freiwilligen Verdunsten eisengraue und metallglänzende Kristalle eines Doppelsalzes ausscheidet [3]).

Eine praktische Verwertung hat das Tellurtetrajodid nicht gefunden.

[1]) Siehe Erkl. 1719.
[2]) „ „ 1720.
[3]) „ „ 1721.

Erkl. 1719. Das Tellurtetrajodid (TeJ_4) nennt man sehr häufig auch einfach: „Tellurjodid".

Erkl. 1720. Das Tellurtetrajodid wird als feiner eisengrauer Niederschlag auch erhalten, wenn man Jodwasserstoffgas in eine gelinde erwärmte Lösung von telluriger Säure leitet:

$$\underset{\text{Tellurige Säure}}{H_2TeO_3} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{4HJ} = \underset{\text{Tellurtetrajodid}}{TeJ_4} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Erkl. 1721. Die Tellursäure (H_2TeO_4) löst sich in Jodwasserstoffsäure (HJ) mit brauner Farbe. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Lösung das Tellurhexajodid (TeJ_6) enthält:

$$\underset{\text{Jodwasserstoff}}{6HJ} + \underset{\text{Tellursäure}}{H_2TeO_4} = \underset{\text{Tellurhexajodid}}{TeJ_6} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

d). Ueber die Fluorverbindung des Tellurs.

Ueber das Tellurtetrafluorid im allgemeinen.

Formel = $TeFl_4$. Molekulargewicht = 204.

Frage 651. Was ist hauptsächlich von dem Tellurtetrafluorid bekannt?

Antwort. Analog dem Tellurtetrajodid bildet sich beim Auflösen von telluriger Säure (H_2TeO_3) in Fluorwasserstoffsäure (HFl) das Tellurtetrafluorid ($TeFl_4$).

Beim Verdampfen der Flüssigkeit im Wasserbad bleibt ein farbloser Sirup zurück, aus dem sich in der Kälte milchweisse Wärzchen ausscheiden. Erhitzt man die letzteren in einer Platinretorte, so entweicht zunächst Wasser und Fluorwasserstoffsäure und dann sublimiert das Tellurtetrafluorid als durchsichtige, farblose und noch wenig untersuchte Masse.

---

38). Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff.

Frage 652. Welche Sauerstoffverbindungen sind von dem Tellur bekannt?

Antwort. Tellur und Sauerstoff vereinigen sich in zwei Verhältnissen miteinander zu Oxyden, welche mit den Elementen des Wassers die entsprechenden Säuren bilden [1]), so dass vier Tellursauerstoffverbindungen existieren, nämlich:

1). das Tellurdioxyd = TeO_2
2). die tellurige Säure = H_2TeO_3
3). das Tellurtrioxyd = TeO_3 und
4). die Tellursäure = H_2TeO_4.

[1]) Siehe Erkl. 1722.

Erkl. 1722. Alle Sauerstoffverbindungen des Tellurs sind, soweit man sie bis jetzt kennt, denen des Selens sehr ähnlich bezw. vollkommen analog.

---

1). Ueber das Tellurdioxyd oder Tellurigsäureanhydrid im allgemeinen.

Formel = TeO_2. Molekulargewicht = 160.

Frage 653. Was ist von dem Tellurdioxyd bemerkenswert?

Antwort. Das Tellurdioxyd (TeO_2) findet sich natürlich als Tellurit oder Tellurocker bei Salathna und Facebay in Siebenbürgen. Es entsteht, wenn Tellur an der Luft oder in reinem Sauerstoff verbrennt oder mit Salpetersäure

Erkl. 1723. Das Tellurdioxyd (TeO_2) kann auf verschiedene Weise erhalten werden:
Man erwärmt Tellur mit Salpetersäure von 1,25 spezif. Gewicht. Es scheidet sich dann aus der unter heftiger Reaktion erhaltenen Lösung von telluriger Säure nach einer Stunde oder bei fortdauerndem Erwärmen nach ca. 15 Minuten Tellurdioxyd aus:

$$\underset{\text{Tellur}}{Te_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Tellurige Säure}}{2H_2TeO_3} + \underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{2N_2O_3}$$

$$\underset{\text{Tellurige Säure}}{H_2TeO_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Tellurdioxyd}}{TeO_2}$$

Setzt man hierbei gegen das Ende der Operation der Flüssigkeit noch etwas Weingeist zu, so erhält man das Tellurdioxyd kristallinisch.
Das Tellurdioxyd wird aber auch nach *Berzelius* in grösseren und mit unbewaffneten Augen erkennbaren Kristallen erhalten, wenn man eine kochend heisse Lösung von Tellurtetrachlorid in Chlorwasserstoffsäure mit kochendem Wasser verdünnt, oder wenn man eine wässerige Lösung von telluriger Säure allmählich auf 40° erhitzt.

Erkl. 1724. Das Tellurdioxyd (TeO_2) kann in einem bedeckten Tiegel ohne bemerkbare Verluste geschmolzen werden, sublimiert aber in einem Luftstrome ziemlich gut.

oxydiert [1]), und wenn tellurige Säure durch Erwärmen entwässert wird:

$$\underset{\text{Tellurige Säure}}{H_2TeO_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Tellurdioxyd}}{TeO_2}$$

Das Tellurdioxyd (TeO_2) bildet farblose Oktaëder, ist kaum in Wasser löslich und rötet daher blaues Lackmuspapier ganz unbedeutend und erst nach einiger Zeit.

Es hat anfangs keinen und erst später einen unangenehmen metallischen Geschmack und wird von Säuren, Ammoniak und kohlensauren Alkalien nur wenig aufgenommen, löst sich aber leicht in Kalium- und Natriumlauge.

Beim Erhitzen wird das Tellurdioxyd zitronengelb und beim Erkalten wieder weiss. Es schmilzt in schwacher Rotglut zu einer dunkelgelben und in der Kälte zu einer weissen Masse erstarrenden Flüssigkeit, ist weniger flüchtig als Tellur [2]), verdampft erst oberhalb 700° und wird in der Hitze durch Kohle leicht reduziert.

Eine technische Verwertung findet das Tellurdioxyd bis jetzt noch nicht.

[1]) Siehe Erkl. 1723.
[2]) „ „ 1724.

2). Ueber die tellurige Säure oder das Tellurdioxydhydrat im allgemeinen.

Formel = H_2TeO_3. Molekulargewicht = 178.

Frage 654. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich die tellurige Säure?

Antwort. Löst man Tellur in heisser konzentrierter Salpetersäure und giesst dann die Flüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich die tellurige Säure als weisses und leichtes Pulver oder als Flocken ab [1]).

Die tellurige Säure (H_2TeO_3) bildet eine leichte, weisse und erdige Masse, welche metallisch bitter schmeckt, blaues Lackmuspapier sofort rötet und sich in Wasser merklich löst.

Wird eine Lösung von telluriger Säure auf 40° erwärmt, so scheidet sich aus derselben Tellurdioxyd aus und wird tellurige Säure in der Wärme getrocknet,

[1]) Siehe Erkl. 1725.

Erkl. 1725. Tellurige Säure (H_2TeO_3) scheidet sich auch aus, wenn man Tellurtetrachlorid in kaltem Wasser löst. Da sie aber auf diese Weise bereitet in der Regel etwas Telluroxychlorid enthält, so stellt man sie praktischer nach folgender Methode dar:
Man schmilzt ein Gemisch von gleichen Teilen Tellurdioxyd und kohlensaurem Kalium so lange, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, löst das so erhaltene tellurigsaure Kalium in Wasser, versetzt dann die Flüssigkeit mit soviel Salpetersäure, dass sie deutlich sauer reagiert:

$$TeO_2 + K_2CO_3 = K_2TeO_3 + CO_2$$

Tellurdioxyd, Kohlensaures Kalium, Tellurigsaures Kalium (neutrales), Kohlendioxyd

$$K_2TeO_3 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2TeO_3$$

Tellurigsaures Kalium, Salpetersäure, Salpetersaures Kalium, Tellurige Säure

Es entsteht dann ein leichter, flockiger Niederschlag. Man lässt nun das Ganze noch einige Stunden auf 25° erwärmt stehen, unter zeitweisem Zusatz von noch so viel Salpetersäure, dass die Reaktion der Flüssigkeit stets eine saure bleibt, filtriere dann ab, wäscht schliesslich den Niederschlag mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn dann ohne Anwendung von Wärme.

Erkl. 1726. Von der tellurigen Säure existieren auch noch sogenannte übersaure Salze, welche sich von einer pyrotellurigen Säure $\left(H_2Te_2O_5 \text{ oder } \begin{matrix} TeO<^{OH} \\ >O \\ TeO<_{OH} \end{matrix}\right)$ ableiten. Von Kaliumsalzen der tellurigen Säure sind bekannt: Das neutrale Salz $= TeO^{OK}_{OK}$, das saure Salz $= TeO^{OK}_{OH}$ und das sog. vierfach-saure Salz $=$

$$\begin{matrix} TeO<^{OH} \\ >O \\ TeO<_{OK} \end{matrix} + 1^1/_2\, H_2O.$$

Erkl. 1727. Die tellurigsauren Salze, die sog. Tellurite, lösen sich zum grössten Teil in Chlorwasserstoffsäure und zwar stets mit gelber Farbe. Erhitzt man nun eine solche Lösung, so entwickelt sich kein Chlor, was aber bei den tellursauren Salzen der Fall ist. Man kann daher auf diese Weise die tellurige Säure (H_2TeO_3) von der Tellursäure (H_2TeO_4) ganz gut und leicht unterscheiden.

so verliert sie Wasser und geht ebenfalls in Tellurdioxyd über, wobei die Masse körnig wird.

Aus einer Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure fällt Schwefelwasserstoff Schwefeltellur, während schweflige Säure und deren Salze, sowie metallisches Zink Tellur ausscheiden.

Die tellurige Säure (H_2TeO_3 oder $TeO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$) ist zweibasisch und bildet saure und neutrale Salze[1]), von welchen die der Alkalien ziemlich leicht, die der Erdalkalien schwer und die der übrigen Metalle in Wasser nicht löslich sind[2]).

Sie ist giftig, gibt, in geringer Menge eingenommen, dem Atem und den Sekretionen Knoblauchsgeruch und färbt die Exkremente schwarz.

Die tellurige Säure bietet nur ein wissenschaftliches Interesse und hat eine besondere Nutzanwendung noch nicht gefunden.

[1]) Siehe Erkl. 1726.
[2]) „ „ 1727.

3). Ueber das Tellurtrioxyd oder Tellursäureanhydrid im allgemeinen.

Formel $= TeO_3$. Molekulargewicht $= 176$.

Frage 655. Was ist von dem Tellurtrioxyd anzuführen?

Antwort. Wird Tellursäure (H_2TeO_4) bis nahe auf Rotglut erhitzt, so verliert dieselbe Wasser und geht in Tellurtrioxyd über:

$$H_2TeO_4 = H_2O + TeO_3$$

Tellursäure, Wasser, Tellurtrioxyd

Das Tellurtrioxyd (TeO_3) bildet eine schön pomeranzengelbe Masse, welche in der Regel noch die Form der Tellursäurekristalle erkennen lässt, aus welchen sie dargestellt wurde[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1728.

Erkl. 1728. Das Tellurtrioxyd (TeO_3) erhält man besonders schön, wenn man eine Gruppe kleiner Kristalle entwässert.

Es ist gegen die meisten chemischen Agentien indifferent und wird weder von kaltem, noch kochendem Wasser, noch von kalter Chlorwasserstoffsäure [1]), noch von kalter und heisser Salpetersäure gelöst. Auch von mässig konzentrierter, kalter Kaliumlauge wird das Tellurtrioxyd nicht aufgenommen, wohl aber, wenn diese heiss und konzentriert ist.

Beim Erwärmen auf Rotglut, sowie beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geht das Tellurtrioxyd in Tellurdioxyd bezw. in tellurige Säure über:

$$2\,TeO_3 = 2\,TeO_2 + O_2$$
Tellurtrioxyd Tellurdioxyd Sauerstoff

$$TeO_3 + 2\,HCl = H_2TeO_3 + Cl_2$$
Tellurtrioxyd Chlorwasserstoff Tellurige Säure Chlor

Das Tellurtrioxyd hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 1729.

Erkl. 1729. Ist durch zu starkes Erhitzen der Tellursäure etwas Tellurdioxyd entstanden, so lässt sich dieses durch Digerieren mit Chlorwasserstoffsäure aus dem Tellurtrioxyd entfernen.

4). Ueber die Tellursäure oder das Tellurtrioxydhydrat im allgemeinen.

Formel = H_2TeO_4. Molekulargewicht = 194.

Frage 656. Was ist von der Tellursäure erwähnenswert?

Antwort. Die Tellursäure [1]) lässt sich nicht direkt durch Auflösen ihres Anhydrids (TeO_3), wohl aber aus ihren durch Oxydation von Telluriten erhaltenen Salzen, den sog. Telluraten gewinnen.

Schmilzt man z. B. Kaliumtellurit mit Kaliumnitrat, so entsteht neben Kaliumnitrit Kaliumtellurat:

$$K_2TeO_3 + KNO_3 = KNO_2 + K_2TeO_4$$
Tellurigsaures Kalium, Salpetersaures Kalium, Salpetrigsaures Kalium, Tellursaures Kalium

Versetzt man dann eine nicht zu konzentrierte Lösung des letzteren mit Chlorbaryum, so scheidet sich schwerlösliches tellursaures Baryum aus und Chlorkalium bleibt gelöst:

$$K_2TeO_4 + BaCl_2 = 2\,KCl + BaTeO_4$$
Tellursaures Kalium, Chlorbaryum, Chlorkalium, Tellursaures Baryum

[1]) Siehe Erkl. 1730.

Erkl. 1730. Von dem Tellurtrioxyd (TeO_3) existieren zwei Hydrate, nämlich: die normale Tellursäure H_2TeO_4 (Molekulargewicht = 194) und die hexahydratische Tellursäure $[Te(OH)_6]$ oder ($H_2TeO_4 + 2\,H_2O$), Molekulargewicht = 230.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

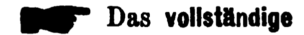
4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.


Das vollständige

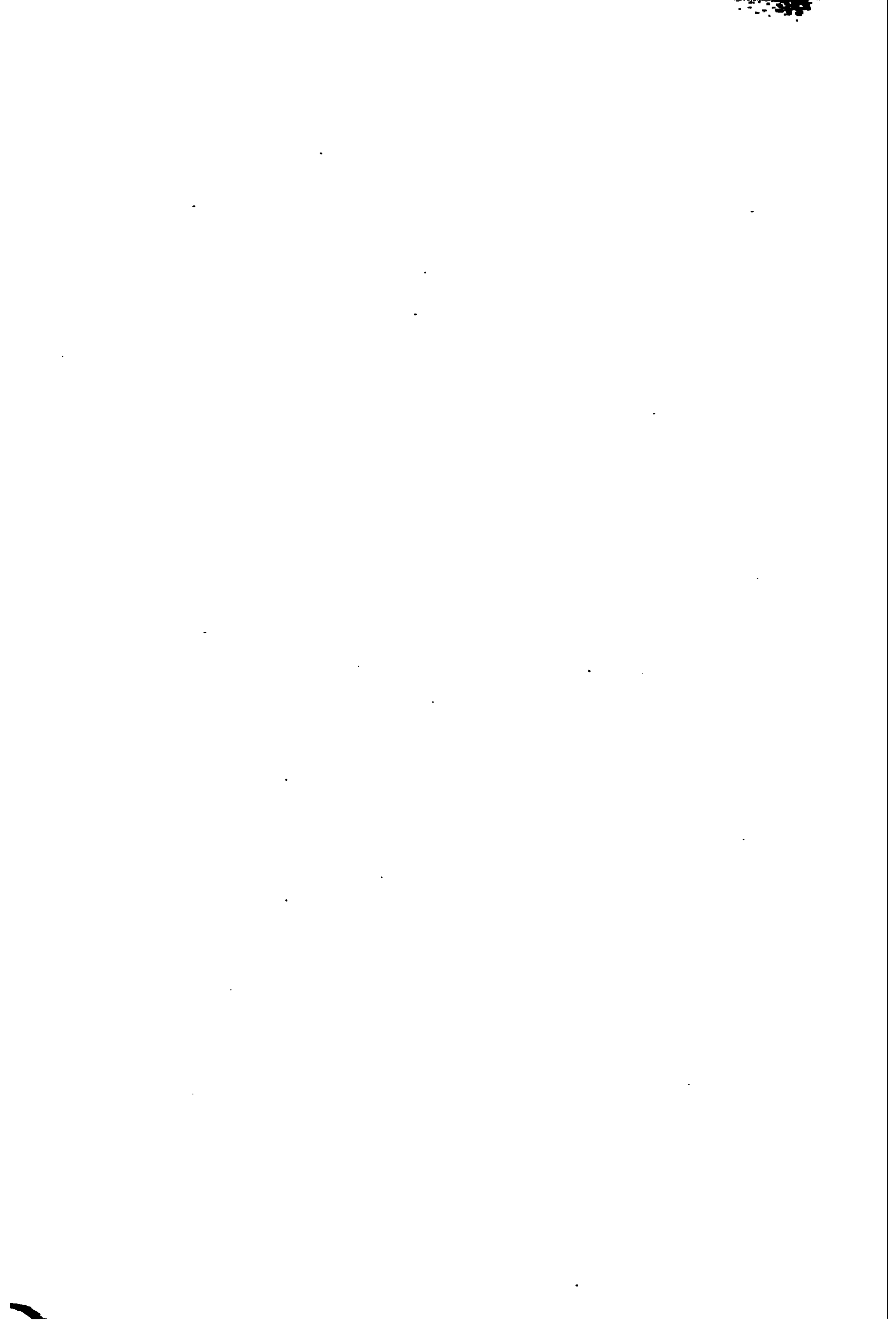
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



554. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 545. — Seite 641—656.
Mit 6 Figuren.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. **sphärischen** Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen** Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 545. — Seite 641—656. Mit 6 Figuren.

Inhalt:

Ueber die Tellursäure oder das Tellurtrioxydhydrat (Forts.). — Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff und Halogenen, die sog. Oxyhaloide des Tellurs. — Ueber das Telluroxychlorid. Ueber das Telluroxybromid. — Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Schwefel. — Ueber das Tellurdisulfid. — Ueber das Tellurtrisulfid. — Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Selen. — Ueber das Vorkommen und die Darstellung des Phosphors. — Ueber die Eigenschaften des weissen, des roten amorphen und des kristallisierten metallischen Phosphors.

Stuttgart 1889.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte ka[nn] durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 **Heften zu dem billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar **in vollständig gelöster Form**, mit vielen **Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord.**, gleich **berechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust**, Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1731. Tellurate bezw. Tellursäure bilden sich ferner noch:
a). beim Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder:
b). von telluriger Säure mit Kaliumhydrat und chlorsaurem Kalium,
c). durch Einwirken von Chlor auf tellurigsaures Alkali und
d). von Bleisuperoxyd auf eine Lösung von telluriger Säure in Salpetersäure:

a). $H_2TeO_3 + KNO_3 = H_2TeO_4 + KNO_2$
Tellurige Säure — Salpetersaures Kalium — Tellursäure — Salpetrigsaures Kalium

b). $3H_2TeO_3 + 6KOH + KClO_3 = 6H_2O + 3K_2TeO_4 + KCl$
Tellurige Säure — Kaliumhydrat — Chlorsaures Kalium — Wasser — Tellursaures Kalium — Chlorkalium

c). $K_2TeO_3 + Cl_2 + H_2O = K_2TeO_4 + 2HCl$
Tellurigsaures Kalium — Chlor — Wasser — Tellursaures Kalium — Chlorwasserstoff

d). $PbO_2 + H_2TeO_3 + 2HNO_3 = H_2TeO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$
Bleisuperoxyd — Tellurige Säure — Salpetersäure — Tellursäure — Salpetersaures Blei — Wasser

Nach *Fr. Becker* liefert die letztere Methode die besten Resultate. Man kocht die Lösung der tellurigen Säure in Salpetersäure, mit dem Bleisuperoxyd, fällt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$$
Salpetersaures Blei — Schwefelsäure — Schwefelsaures Blei — Salpetersäure

filtriert das Bleisulfat ab, verjagt aus der Flüssigkeit durch Eindampfen die freigewordene Salpetersäure, zieht dann aus der Masse die überschüssige Schwefelsäure mit Alkohol und Aether aus, löst schliesslich den Rückstand in wenig heissem Wasser und lässt hierauf im Vakuum kristallisieren.

Erkl. 1732. Aus warmer konzentrierter Lösung und bei freiwilliger Verdunstung einer Auflösung, welche gleichzeitig noch etwas Schwefelsäure enthält, scheidet sich die Tellursäure in kürzeren aber regelmässigeren Kristallen aus, während beim raschen Abdampfen die Tellursäure zu einer glasigen Masse erstarrt.

Erkl. 1733. Der Uebergang der hexahydratischen Tellursäure $Te(OH)_6$ beim Erhitzen auf 100° in unlösliche sogen. normale Tellursäure H_2TeO_4 ist nicht dauernd, indem letztere bei längerer Einwirkung von Wasser, und besonders bei Siedehitze, zwar langsam, aber wieder vollständig aufgelöst wird.

Erwärmt man jetzt das tellursaure Baryum mit der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so fällt unlösliches Baryumsulfat aus und freie Tellursäure bleibt gelöst:

$$BaTeO_4 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2TeO_4$$
Tellursaures Baryum — Schwefelsäure — Schwefelsaures Baryum — Tellursäure

und kann dann durch Verdunsten der abfiltrierten Flüssigkeit zur Kristallisation gebracht werden [1].

Die so erhaltene Tellursäure bildet grosse [2] monoklinometrische, im Ansehen dem Gipse ähnliche wasserhaltige Kristalle, welche entsprechend der Formel $= H_2TeO_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind, ein spezif. Gewicht von 2,34 besitzen und als Hexahydrat $Te(OH)_6$ der Tellursäure betrachtet werden müssen.

Das Tellursäurehydrat ist eine schwache Säure, schmeckt herb, metallisch, nicht sauer und rötet Lackmuspapier nur wenig. Es löst sich in kaltem Wasser in beträchtlicher Menge aber nur langsam, in heissem Wasser in jedem Verhältnis, in absolutem Alkohol nicht oder kaum, in verdünntem, entsprechend dem Wassergehalte reichlicher, ebenso in Säuren und Alkalien.

Bei 100° verliert das Tellursäurehydrat $Te(OH)_6$ Wasser und geht, ohne die Kristallform zu verlieren, in normale und als solche in Wasser unlösliche Tellursäure (H_2TeO_4) über [3]:

$$Te(OH)_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$$
Tellursäure (Hexahydrat) — Tellursäure (normale) — Wasser

Aus der normalen Tellursäure (H_2TeO_4) entweicht beim Erhitzen auf 160° ein weiteres Molekul Wasser und Tellurtrioxyd oder Tellursäureanhydrid (TeO_3) bleibt als gelbe kristallinische Masse zurück:

$$H_2TeO_4 = H_2O + TeO_3$$
Tellursäure (normale) — Wasser — Tellurtrioxyd

welche dann in noch höherer Temperatur in Tellurdioxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$2TeO_3 = 2TeO_2 + O_2$$
Tellurtrioxyd — Tellurdioxyd — Sauerstoff

---

[1] Siehe Erkl. 1731.
[2] „ „ 1732.
[3] „ „ 1733.

Mit Chlorwasserstoff gekocht entwickelt die Tellursäure, analog der Selensäure, Chlor [1]):

$$H_2TeO_4 + 2HCl = 2H_2O + TeO_2 + Cl_2$$

Tellursäure, Chlorwasserstoff, Wasser, Tellurdioxyd, Chlor

Nur die normale Tellursäure (H_2TeO_4) bildet Salze, die sog. Tellurate, und zwar neutrale und saure.

Die Tellursäure hat nur ein rein chemisches Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1727.

39). Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff und Halogenen, die sog. Oxyhaloide des Tellurs.

Frage 657. Welche Oxyhaloide des Tellurs sind bis jetzt bekannt?

Erkl. 1734. Jod- und Fluorwasserstoff reagieren unter merklicher Wärmeentwickelung auf Tellurdioxyd. Die hierbei gebildeten Verbindungen (die Jodide und Fluoride der tellurigen Säure) sind aber noch nicht näher untersucht.

Antwort. Von den Telluroxyhaloiden sind bis jetzt nur die Chloride und Bromide der tellurigen Säure näher bekannt [1]), nämlich:

a). das Telluroxychlorid $= TeOCl_2$ und
b). das Telluroxybromid $= TeOBr_2$.

[1]) Siehe Erkl. 1734.

a). Ueber das Telluroxychlorid im allgemeinen.

Formel $= TeOCl_2$. Molekulargewicht $= 215$.

Frage 658. Was kann man von dem Telluroxychlorid hervorheben?

Erkl. 1735. Wenn Tellurdioxyd (TeO_2) bei einer Temperatur von -10^0 mit Chlorwasserstoff gesättigt wird, so bildet sich ein der Formel: $TeO_2(HCl)_3$ entsprechend zusammengesetzter und höchst unbeständiger Körper, welcher bereits schon bei einer geringen Temperatursteigerung ein Molekul HCl abgibt und in die beständigere Verbindung: $TeO_2(HCl)_2$ übergeht. Letztere bleibt bis zu einer Temperatur von 90^0 unverändert und zersetzt sich erst bei stärkerem Erhitzen.

Antwort. Tellurdioxyd absorbiert Chlorwasserstoff unter energischer Wärmeentwickelung zu einer hellbraunen Substanz. Wird die letztere bezw. das Tellurdioxyd unter Abkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht eine Verbindung, welche bei gewöhnlicher [1]) Temperatur entsprechend der Formel: $TeO_2(HCl)_2$ zusammengesetzt ist und sich oberhalb 90^0 unter Schmelzen und Wasserabspaltung in Telluroxychlorid ($TeOCl_2$) zersetzt:

$$TeO_2(HCl)_2 = H_2O + TeOCl_2.$$

Das Telluroxychlorid ($TeOCl_2$) bildet eine dunkelbraune, blätterige Masse, zerfällt bei höherer Temperatur, indem Tellurtetrachlorid als orangeroter Dampf entweicht und sich wieder als weisses kri-

[1]) Siehe Erkl. 1735.

stallinisches Sublimat verdichtet, während Tellurdioxyd zurückbleibt:

$$2\,TeOCl_2 = TeO_2 + TeCl_4$$

Telluroxychlorid, Tellurdioxyd, Tellurtetrachlorid

Das von *Ditte* zuerst dargestellte Telluroxychlorid ist nur wenig untersucht und hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

---

b). Ueber das Telluroxybromid im allgemeinen.

Formel = $TeOBr_2$. Molekulargewicht = 304.

Frage 659. Was ist von dem Telluroxybromid zu bemerken?

Antwort. Analog wie Chlorwasserstoff so bildet auch Bromwasserstoff mit dem Tellurdioxyd bei gewöhnlicher Temperatur eine tiefbraun gefärbte und zusammengeballte Flitterchen darstellende Verbindung, welche bei —15° noch Bromwasserstoff absorbiert und dann in eine fast schwarze, jodähnlich kristallisierte Masse übergeht, die entsprechend der Formel: $TeO_2(HBr)_2$ zusammengesetzt ist und bei 300° in Telluroxybromid und Wasser: $TeO_2(HBr)_2 = TeOBr_2 + H_2O$ zerfällt.

Das Telluroxybromid ($TeOBr_2$) ist schwach gelb gefärbt, schmilzt bei höherer Temperatur zu einer dunklen Flüssigkeit und zersetzt sich dabei teilweise, unter Entwickelung schwarzbrauner Dämpfe, in Tellurbromid und Tellurdioxyd.

Es wurde ebenfalls von *Ditte* zuerst dargestellt, ist aber noch wenig untersucht und hat nur wissenschaftliches Interesse.

---

40). Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Schwefel.

Frage 660. Was ist über die Verbindbarkeit des Tellurs mit Schwefel im allgemeinen hervorzuheben?

Antwort. Tellur und Schwefel lassen sich schon durch Zusammenschmelzen in jedem Verhältnis miteinander vereinigen [1]), allein bestimmte chemische Verbindnngen sind auf diesem Wege nicht zu erhalten.

Erkl. 1736. Das Tellur hat die Eigenschaft, schon in ganz geringen Mengen dem Schwefel eine rote Farbe zu erteilen.

[1]) Siehe Erkl. 1736.

Die Schwefelverbindungen des Tellurs, die sog. Tellursulfide, von welchen bis jetzt folgende zwei bekannt sind:

1). das Tellurdisulfid = TeS_2 und
2). das Tellurtrisulfid = TeS_3

sind analog dem Tellurdioxyd und Tellurtrioxyd zusammengesetzt.

---

1). Ueber das Tellurdisulfid im allgemeinen.

Formel = TeS_2. Molekulargewicht = 192.

Frage 661. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich das Tellurdisulfid?

Antwort. Leitet man in eine verdünnte Lösung von telluriger Säure einige Zeit Schwefelwasserstoff, so fällt Tellurdisulfid als dunkelbrauner Niederschlag aus:

$$H_2TeO_3 + 2H_2S = 3H_2O + TeS_2$$

Tellurige Säure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Tellurdisulfid

Das Tellurdisulfid (TeS_2) wird beim Reiben mit dem Polierstahl metallglänzend und bleigrau, erweicht beim Erhitzen, zerfällt dann, ohne vollständig zu schmelzen, in überdestillierenden und durch etwas Tellur sich zuerst dunkelrot und dann schwarz färbenden Schwefel und in zurückbleibendes Tellur.

Das Tellurdisulfid verhält sich wie ein Säureanhydrid, indem es mit Sulfhydraten oder Sulfobasen Salze liefert[1]).

Für die Technik hat diese noch wenig untersuchte[2]) Verbindung keine Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 1737.
[2]) „ „ 1738.

Erkl. 1737. Treffen z. B. Kaliumsulfhydrat oder Kaliumhydrosulfid mit Tellurdisulfid zusammen, so entsteht unter Entweichen von Schwefelwasserstoff das dem Kaliumtellurit K_2TeO_3 entsprechende Kaliumthiotellurit:

$$2KHS + TeS_2 = K_2TeS_3 + H_2S$$

Kaliumsulfhydrat, Tellurdisulfid, Kaliumthiotellurit, Schwefelwasserstoff

---

2). Ueber das Tellurtrisulfid im allgemeinen.

Formel = TeS_3. Molekulargewicht = 224.

Frage 662. Was ist bis jetzt im wesentlichen von dem Tellurtrisulfid bekannt?

Antwort. Sättigt man eine Lösung von Tellursäure mit Schwefelwasserstoff und lässt dann dieselbe verschlossen längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so überzieht sich die innere Gefässwandung mit einer metallglänzenden und sich beim Umschwenken in

Erkl. 1738. Sättigt man eine Lösung eines Alkalitellurits bezw. eines Alkalitellurats mit Schwefelwasserstoff und versetzt dann die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich Tellurdisulfid bezw. Tellurtrisulfid aus.

Nach neueren Untersuchungen von *Fr. Becker* sollen aber diese Niederschläge keine chemischen Verbindungen, sondern nur Gemenge von Schwefel und Tellur in ziemlich konstanten Verhältnissen sein, indem sich diesen Niederschlägen der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff grösstenteils entziehen lasse. Dagegen hält *Becker* es für wahrscheinlich, dass die durch Schwefelwasserstoff in telluriger Säure und in Tellursäure erzeugten Niederschläge, wahre Schwefelverbindungen des Tellurs sind, indem jede Schwefelwasserstoffblase eine feine, rote und sich erst an der Oberfläche der Flüssigkeit schwarz färbende Fällung erzeugt.

Flitterchen ablösenden Schicht von Tellurtrisulfid [1]):

$$H_2TeO_4 + 3H_2S = 4H_2O + TeS_3$$

Tellursäure	Schwefelwasserstoff	Wasser	Tellurtrisulfid

Das Tellurtrisulfid (TeS_3) bildet ein grauschwarzes Pulver, verhält sich ähnlich dem Tellurdisulfid (TeS_2) und liefert ebenfalls mit Sulfobasen Salze:

$$2KHS + TeS_3 = K_2TeS_4 + H_2S$$

Kaliumsulfhydrat	Tellurtrisulfid	Kaliumthiotellurat (Kaliumsulfotellurat)	Schwefelwasserstoff

Es ist noch wenig studiert und bietet auch kein besonderes Interesse.

[1]) Siehe Erkl. 1738.

41). Ueber die chemischen Verbindungen des Tellurs mit Selen.

Frage 663. Was ist über die Verbindungen des Tellurs mit Selen im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Tellur (Te) und Selen (Se) vereinigen sich in der Wärme unter Temperatursteigerung in jedem Verhältnis miteinander und bilden dann eisengraue bis schwarze Massen von kristallinischem Bruche, die bei Luftabschluss unzersetzt destillierbar sind; allein es konnten bestimmte chemische Verbindungen bis jetzt noch nicht erhalten werden.

M. Ueber den Phosphor.

Symbol = P. (In Frankreich = Ph.) Atomgewicht = 31. Molekulargewicht (P_4) = 124. (Drei- und fünfwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Phosphors im allgemeinen.

Frage 664. Wie findet sich der Phosphor in der Natur?

Antwort. Im freien Zustand kommt der Phosphor [1]) (P) nicht in der Natur vor, da er sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird. In der Form von S a l z e n der P h o s p h o r s ä u r e dagegen ist er weit verbreitet und findet

[1]) Siehe Erkl. 1739.

Erkl. 1739. Der Name „Phosphor", griech. = φωσφόρος (phosphoros) = „Lichtträger", kommt von φῶς (phos) = Licht und φέρω (phero) = ich trage. Es waren aber der Name „Phosphor" und die Bezeichnung „Phosphoreszenz" schon vor der Entdeckung dieses Elementes im Gebrauch. So wurde bereits der 1602 von dem

Schuster *Vincenz Cascariolo* in Bologna entdeckte „Bononische Leuchtstein", welcher aus kohlenhaltigem Schwefelbaryum bestand, „Phosphorus lapidĕus" genannt.

Erkl. 1740. Die wichtigsten Mineralien, welche phosphorsaure Salze enthalten, sind: Apatit = $3 Ca_3P_2O_8 + CaFl_2$ (oder $CaCl_2$); Phosphorit, derber, nichtkristallisierter, Apatit; Osteolith = $Ca_3P_2O_8$ (thonhaltiges phosphorsaures Calcium); Sombrerit (Calciumphosphat, das aus Calciumcarbonat durch die Einwirkung der Phosphorsäure des überliegenden Guanos entstanden ist); Wavellit (phosphorsaures Aluminium) = $Al_6P_4H_6O_{22} + 9H_2O$; Triphylin (phosphorsaures Lithium, Eisen oder Mangan) = $(Mn, Fe)LiPO_4$; Struvit (phosphorsaures Ammonium-Magnesium) = $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$; Pyromorphit (phosphorsaures Blei) = $3 Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$; Dufrenit od. Grüneisenerz = $(2Fe_2O_3)P_2O_5 + 3H_2O$; Kakoxen = $(2Fe_2O_3)P_2O_5 + 12 H_2O$; Vivianit = $(3FeO)2P_2O_5 + 8H_2O$.

Erkl. 1741. Die Knochen enthalten 33 % leimgebende Gewebe (Knorpel), 57 % phosphorsaures Calcium, 8 % kohlensaures Calcium, 1 % Fluorcalcium und 1 % phosphorsaures Magnesium. In trocknem Zustand beträgt der Phosphorgehalt der Knochen 11 bis 12 %. Dieselben bilden auch jetzt noch fast ausschliesslich das Material zur Bereitung des Phosphors.

Erkl. 1742. Auch in einigen Meteorsteinen ist Phosphor gefunden worden (siehe Erkl. 1743).

Erkl. 1743. Unter Meteorsteinen versteht man Eisen- oder Steinmassen, welche Bestandteile zertrümmerter Weltkörper waren und auf die Erde niedergefallen sind. Dieselben enthalten eine Anzahl Metalle und Mineralien, welche auch auf unserer Erde vorkommen. Der Phosphor findet sich darin hauptsächlich als Phosphornickeleisen.

sich sowohl im Mineral- als auch im Tier- und Pflanzenreiche in grosser Menge.

So sind besonders der Apatit, der Phosphorit und viele andere oft mächtige Lager bildende Mineralien, Verbindungen von hohem Phosphorgehalt[1]).

Auch die Koprolithen, versteinerte Exkremente vorweltlicher Tiere, denen sich der Guano, als verweste Exkremente von Seevögeln, mit einem Gehalte von 7 bis 14 % Phosphorsäure anschliesst, bestehen bis zu 75 % aus phosphorsaurem Calcium und etwas Magnesiumphosphat.

Durch Verwitterung der Mineralien gelangt das phosphorsaure Calcium in die Ackerkrume und von da in die Pflanzen. Die Asche derselben enthält neben dem phosphorsauren Calcium auch noch phosphorsaures Magnesium.

Im Tierkörper werden die aufgenommenen Mengen der Salze hauptsächlich zum Aufbau des Knochengerüstes verbraucht[2]). In geringer Menge, mit organischen Substanzen verbunden, findet sich der Phosphor in der Gehirnsubstanz, in dem Eigelb, im Muskelgewebe und in den Eiweisskörpern oder Proteïnsubstanzen[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1740.
[2]) „ „ 1741.
[3]) „ „ 1742.

2). Ueber die Darstellung des Phosphors im allgemeinen.

Anmerkung 19. Beim Arbeiten mit Phosphor muss mit der grössten Vorsicht verfahren werden. Wegen seiner Selbstentzündlichkeit darf er nur unter Wasser aufbewahrt und nur unter Wasser zerschnitten werden. Phosphorbrandwunden sind sehr gefährlich, und ist Waschen derselben mit verdünnter Höllensteinlösung (salpetersaures Silber) oder Chlorkalk zu empfehlen. Auch das Terpentinöl ist ein wirksames Gegenmittel bei Phosphorvergiftungen, indem es sich mit Phosphor zu einer unschädlichen Verbindung, der terpentinphosphorigen Säure vereinigt (siehe auch die Erkl. 215, 216 und 260).

Frage 665. Wie wird Phosphor dargestellt?

Antwort. Digeriert man weissgebrannte Knochen, welche bis zu 80 % aus neutralem phosphorsaurem Calcium (tertiärem orthophosphorsaurem Calcium) bestehen, mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich saures phosphorsaures Calcium (primäres orthophosphorsaures Calcium) auf

Erkl. 1744. Die Unterschiede der angeführten Phosphorsäuren beruhen auf dem verschiedenen Wassergehalt:

$$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$$

H_3PO_4	H_2O	HPO_3
Orthophosphorsäure	Wasser	Metaphosphorsäure

Die Orthophosphorsäure vermag drei Reihen von Salzen zu bilden, die primären oder zweifach sauren, die sekundären oder einfach sauren und die tertiären oder neutralen, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind (siehe bei Phosphorsäure).

Erkl. 1745. Nach der Theorie werden zwei Drittel des in dem metaphosphorsauren Calcium enthaltenen Phosphors erhalten, indem das übrige Drittel in Form von tertiärem phosphorsaurem Calcium zurückbleibt. Der Prozess verläuft in der Praxis indess nicht so günstig, sondern unter Umständen wird nur die Hälfte der theoretischen Ausbeute erhalten, indem ein Teil des Phosphors als Phosphorwasserstoffgas entweicht.

Erkl. 1746. Da die Knochen neben phosphorsaurem Calcium auch kohlensaures enthalten, so findet beim Versetzen derselben mit Schwefelsäure im Anfang infolge eintretender Kohlensäureentwickelung heftiges Aufschäumen statt.

Erkl. 1747. Statt der aus feuerfestem Thon bestehenden und 6 bis 9 kg „Masse" haltenden Retorten sind nicht selten auch solche, die aus Eisen gefertigt sind, im Gebrauche.

Erkl. 1748. Der Phosphorwasserstoff entsteht durch die Gegenwart von wenig Wasser in den Retorten, oder auch durch die Reduktion von nicht in metaphosphorsaures Salz über-

und schwefelsaures Calcium bleibt zurück:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

$Ca_3(PO_4)_2$	$2H_2SO_4$	$2CaSO_4$	$CaH_4(PO_4)_2$
Neutrales phosphorsaures Calcium	Schwefelsäure	Schwefelsaures Calcium	Saures phosphorsaures Calcium

Dampft man hierauf das saure phosphorsaure (primäre orthophosphorsaure) Calcium ein und glüht es schwach, so geht dasselbe unter Wasserabgabe in metaphosphorsaures Calcium über[1]:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

$CaH_4(PO_4)_2$	$Ca(PO_3)_2$	$2H_2O$
Primäres orthophosphorsaures (oder saures phosphorsaures) Calcium	Metaphosphorsaures Calcium	Wasser

Glüht man nun das metaphosphorsaure Calcium mit gepulverter Holzkohle, so gibt es ca. ²/₃ des in ihm enthaltenen Phosphors ab[2]) und geht wieder in neutrales phosphorsaures Calcium über:

$$3Ca(PO_3)_2 + 5C_2 = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO$$

$3Ca(PO_3)_2$	$5C_2$	P_4	$Ca_3(PO_4)_2$	$10CO$
Metaphosphorsaures Calcium	Kohlenstoff	Phosphor	Tertiäres orthophosphorsaures (neutrales phosphorsaures) Calcium	Kohlenmonoxyd

Der Phosphor wird daher im wesentlichen wie folgt dargestellt:

Die weissgebrannten Knochen werden durch Walz- oder Pochwerke zu linsengrossen Körnern zerkleinert, dann in mit Blei ausgekleideten Bottichen mit heissem Wasser angerührt und hierauf allmählich[3]) mit dem gleichen Gewichte 50prozentiger Schwefelsäure (von 60° Beaumé oder 1,52 spezif. Gewicht) versetzt.

Nach 24stündiger Einwirkung der Schwefelsäure, welche durch öfteres Umrühren und Einleiten von heissem Wasserdampf beschleunigt wird, ist die Ueberführung des unlöslichen in lösliches

---

[1]) Siehe Erkl. 1744.
[2]) „ „ 1745.
[3]) „ „ 1746.

gegangenem saurem Calciumphosphat zu phosphorigsaurem Salz, welches beim Erhitzen Phosphorwasserstoff gibt.

In neuester Zeit sucht man den entweichenden Phosphorwasserstoff dadurch zu verwerten, dass man ihn über glühenden Kalk leitet, wodurch Phosphorcalcium gebildet wird, welches leicht auf Phosphorsäuren verarbeitet werden kann.

Erkl. 1749. Nach andern Angaben geht das metaphosphorsaure Calcium beim Glühen mit Kohle bis zur Weissglut, grösstenteils in pyrophosphorsaures Calcium über:

$$4CaP_2O_6 + 5C_2 = 2P_2 + 10CO + 2Ca_2P_2O_7$$

Metaphosphorsaures Calcium	Phosphor	Kohlenmonoxyd	Pyrophosphorsaures Calcium

Erkl. 1750. Die Reinigung des Rohphosphors kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Entweder wird der unter Wasser geschmolzene Phosphor filtriert, d. h. durch Gemsleder oder eine poröse Steinplatte (aus Chamotte) gepresst, oder aber er wird mehrmals, mit 10 bis 15% feuchtem Sand gemischt, der Destillation aus gusseisernen Retorten unterworfen, bei welcher Operation nur die zuerst übergehenden Anteile reinen Phosphor darstellen.

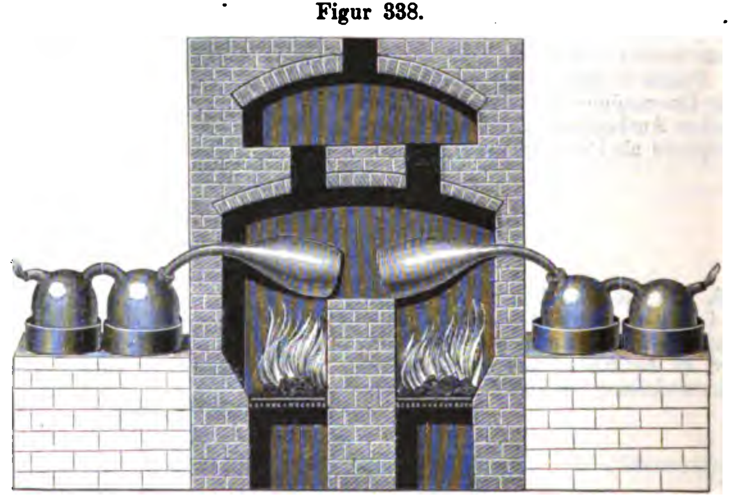
Auch durch Schmelzen unter einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumchromatlösung (auf 100 kg Rohphosphor 3,5 kg Kaliumchromat und 3,5 kg Schwefelsäure) kann der Phosphor gereinigt werden. Der gereinigte Phosphor enthält aber meist noch etwas Arsen, welches aus der Schwefelsäure stammt und nur unter grossem Verlust an Phosphor durch Erwärmen mit Salpetersäure entfernt werden kann, indem zugleich ein Teil des Phosphors zu Phosphorsäure oxydiert wird (siehe Erkl. 1751).

phosphorsaures Calcium soweit beendet, dass letzteres von dem gleichzeitig entstandenen und als sehr schwer löslich, grösstenteils ausgeschiedenen schwefelsauren Calcium oder Gips durch Absetzenlassen desselben, Abziehen und öfteres Auswaschen getrennt werden kann.

Die so gewonnene Lösung des sauren phosphorsauren Calciums wird jetzt in Bleipfannen bis zu 45° Beaumé eingedampft, mit grobem Holzkohlenpulver (ungefähr dem vierten Teil vom Gewicht der Lauge) gemischt, dann unter gutem Umrühren zur Trockne verdampft und hierauf gelinde geglüht (zuletzt bis zur Braunrotglut), so dass das saure phosphorsaure Calcium in das Metaphosphat übergeht.

Anmerkung: Auf Seite 618 ist die Figur mit 337 statt 335 zu bezeichnen.

Figur 338.



Mit dem Trockenrückstand, der sog. „Masse“, welche ein inniges Gemenge von Kohle und metaphosphorsaurem Calcium darstellt, werden dann feuerfeste thönerne Röhren oder flaschenförmige Retorten[1]) beschickt, hierauf letztere, wie in der Fig. 338 dargestellt ist, in grösserer Anzahl (24 bis 42) in einem sogenannten Galeerenofen so eingesetzt, dass sie jedesmal mit dem Halse in zwei miteinander verbundene Glocken aus Steingut münden, die in Gefässe mit Wasser eintauchen.

[1]) Siehe Erkl. 1747.

Erkl. 1751. In früheren Zeiten, als der Phosphor noch nicht fabrikmässig dargestellt wurde, reinigte man ihn in der Weise, dass man ihn in Stangenformen goss, langsam erkalten liess und die Unreinigkeiten, welche sich auf dem geschmolzenen Phosphor gesammelt hatten, nach dem Erkalten durch Abschneiden des oberen Endes entfernte.

Erkl. 1752. Die Phosphorstangen werden dargestellt, indem unter Wasser geschmolzener Phosphor in schwach konischen (d. h. nach oben sich verjüngenden) Glasröhren gegossen oder mittels einer Wasserluftpumpe aufgesaugt und in kaltem Wasser zum Erstarren gebracht wird.

Zur Darstellung von Phosphorpulver oder granuliertem Phosphor wird geschmolzener, so lange mit Lösungen organischer Substanzen, wie Alkohol, Harnstoff, Zucker, Gummi etc. geschüttelt, bis er erstarrt ist.

Erkl. 1753. Die Darstellung des Phosphors, welche nur fabriksmässig betrieben werden kann, beruht auf der Eigenschaft des metaphosphorsauren Calciums, beim Glühen mit Kohle zwei Drittel des in ihm enthaltenen Phosphors abzugeben.

Das metaphosphorsaure Calcium wird gewonnen durch Erhitzen des sauren orthophosphorsauren Calciums, welches leicht aus dem tertiären orthophosphorsauren Calcium mittels Säuren erhalten werden kann. Da nun dieses letztere Salz bis zu 80 % in den gebrannten Knochen enthalten ist, so bilden dieselben auch das vorzüglichste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Phosphors.

Die Ausbeute an Phosphor beträgt in der Regel 4,5 % der frischen Knochen oder 8—10 % der Knochenasche, 14,5 % (roher feuchter oder 12,5 % gereinigter) der sog. „Masse", und wurden im Jahre 1875 von 15000 Tonnen Knochen 1200 Tonnen Phosphor dargestellt.

Es hat in neuerer Zeit aber auch nicht an Versuchen und Vorschlägen gefehlt, die bisherige Methode zu verbessern oder den Phosphor aus anderen Materialien darzustellen. Phosphorsäure und phosphorsaures Blei gaben schlechte Resultate, dagegen hat ein schon von *Wöhler* angegebenes Verfahren Eingang in die Praxis gefunden. Dasselbe beruht auf dem Zusatz von feinem Quarzsand zu dem Gemisch des metaphosphorsauren Calciums mit Kohle. Beim Glühen scheidet sich dann der Kalk in Form von kieselsaurem Calcium ab und der gesamte Phosphor destilliert über:

$$\underset{\text{Metaphosphorsaures Calcium}}{2\,Ca(PO_3)_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{5\,C_2} + \underset{\text{Kieselsäure}}{2\,SiO_2} = \underset{\text{Phosphor}}{2\,P_2} + \underset{\text{Kieselsaures Calcium}}{2\,CaSiO_3} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{10\,CO}$$

Zur Ausführung dieses Prozesses gehört aber eine sehr hohe Temperatur.

Alsdann werden die Retorten ganz allmählich und vorsichtig bis zur Weissglut erhitzt. Es entweichen dann Phosphordämpfe und ein aus Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffen und Phosphorwasserstoff bestehendes Gasgemisch [1]), während neutrales, phosphorsaures Calcium [2]) zurückbleibt.

Von den Destillationsprodukten verdichten sich die Phosphordämpfe in den Vorlagen zu festem Phosphor, welcher schliesslich schmilzt und im Wasser untersinkt, während die Gase aus dem Tubulus der zweiten Glocke entweichen, sich dann an der Luft von selbst entzünden und fortbrennen.

Sobald die Gasentwickelung aufhört, was nach 36—48 Stunden der Fall ist, kann die ganze Operation als beendigt betrachtet werden. Nach dem Erkalten werden dann von den Retorten die Hälse abgeschlagen, der in denselben enthaltene Phosphor mit dem in den Vorlagen kondensierten vereinigt und nun das Gesamtdestillat einer Reinigung unterworfen [3]). Hierbei wird der Phosphor, um ihn leicht und bequem handhaben zu können, in Stangenform gegossen [4]) und dann, seiner leichten Entzündlichkeit halber, in verlöteten Blechbüchsen, welche mit Wasser gefüllt sind, dem im Winter, um das Frieren zu verhindern, etwas Weingeist zugesetzt ist, in den Handel gebracht [5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1748.
[2]) „ „ 1749.
[3]) „ „ 1750.
[4]) „ „ 1752.
[5]) „ „ 1753.

3). Ueber die Eigenschaften des Phosphors im allgemeinen.

Frage 666. Welche besondere Eigenschaft charakterisiert hauptsächlich den Phosphor?

Antwort. Der Phosphor (P) zeigt unter gewissen Umständen eine solche Verschiedenheit in seinen Eigenschaften, wie sie auffallender zwischen vielen Elementen nicht vorkommt [1]).

Dementsprechend unterscheidet man auch beim Phosphor drei verschiedene Formen, sog. allotropische Modifikationen [2]), nämlich:

a). weissen oder gewöhnlichen Phosphor.
b). roten oder amorphen Phosphor und
c). metallischen Phosphor.

[1]) Siehe Erkl. 1754.
[2]) „ „ 1755.

Erkl. 1754. Kein anderes Element bietet ein so treffendes Bild der Allotropie wie der Phosphor, indem die Eigenschaften der einzelnen Modifikationen derart voneinander abweichen, dass man dieselben für ganz verschiedene Elemente halten müsste, wenn es nicht gelänge, die einzelnen Formen ineinander überzuführen.

Erkl. 1755. Der sogenannte schwarze Phosphor, welcher durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Phosphor erhalten wird, dürfte keine besondere Modifikation darstellen, sondern die schwarze Farbe Verunreinigungen (Arsenphosphor, As_2P) verdanken.

---

a). Ueber die Eigenschaften des weissen oder gewöhnlichen Phosphors.

Frage 667. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors?

Antwort. Der gewöhnliche weisse, farblose, oktaëdrische oder kristallinische Phosphor, auch Stangenphosphor genannt, ist im reinen Zustand farblos, gelblich durchscheinend, glänzend und kristallinisch, in der Kälte spröde, lässt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur wie Wachs schneiden und hat bei 10° ein spezif. Gewicht von 1,826.

Er leuchtet im Dunkeln [1]), welcher Eigenschaft er auch seinen Namen zu verdanken hat [2]), und verbreitet einen für ihn charakteristischen Knoblauchsgeruch, indem er Sauerstoff ozonisiert [3]).

In Wasser ist der Phosphor gar nicht, in Weingeist kaum [4]), in Aether, ätherischen und fetten Oelen, sowie in heisser konzentrierter Essigsäure schwer löslich, wird aber von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel in reichlicher Menge aufgenommen und aus diesen Lösungsmitteln wieder in gut ausgebildeten Oktaëdern ausgeschieden [5]).

Der weisse Phosphor schmilzt bei 44,2°, siedet bei 290°, um dann in Form eines

[1]) Siehe Erkl. 1756.
[2]) „ „ 1739.
[3]) „ Experiment 27.
[4]) „ Erkl. 1757.
[5]) „ „ 1758.

Erkl. 1756. Das Leuchten des Phosphors beruht auf der Oxydation seines Dampfes und ist um so intensiver, je verdünnter die Luft resp. der Sauerstoff ist. In reinem Sauerstoff leuchtet Phosphor nicht. Die Nebel, welche beim Leuchten beobachtet werden, sind Oxydationsprodukte des Phosphors. Da letzterer die Eigenschaft hat den Sauerstoff der Luft in den aktiven Zustand zu versetzen, so wird bei der langsamen Oxydation stets der Geruch nach Ozon wahrgenommen. Eigentümlich ist, dass viele organische Substanzen, besonders Aether, Alkohol und ätherische Oele die Leuchtkraft des Phosphors ganz unterdrücken, selbst wenn sie in sehr geringer Menge der Luft beigemengt sind.

Sehr viele andere Substanzen, wie Sulfide der Erdalkalien, faule Knochen und Fische, faules Holz, viele niedere Tiere leuchten ebenfalls im Dunkeln. Diese Erscheinung, welche auf Oxydationsvorgängen beruht, bezeichnet man mit dem Namen Phosphoreszenz. Auch das Leuchten des Meeres wird hervorgerufen durch eine Unzahl kleiner, niederer, phosphoreszierender Tiere.

Erkl. 1757. Mit Wasserdampf ist Phosphor leicht flüchtig, doch löst er sich im Wasser nicht auf. Wenn dasselbe, selbst nach dem Filtrieren, noch geringe Phosphorteilchen enthält, so sind dieselben darin suspendiert, d. h. in sehr fein verteiltem Zustande, aber nicht gelöst. Phosphorwasser zeigt den eigentüm-

lichen Geruch und die giftigen Eigenschaften des Phosphors.

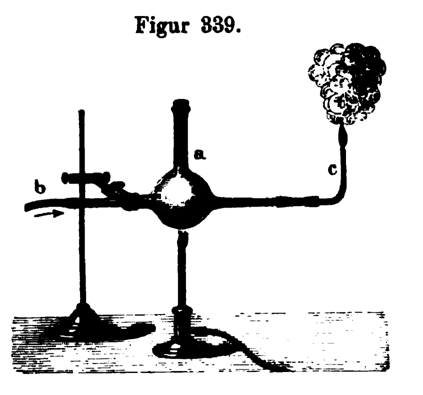
Bleibt Phosphor längere Zeit mit Wasser in Berührung, so überzieht er sich mit einer undurchsichtigen gelben Schicht, welche aus amorphem Phosphor besteht und nicht, wie angenommen wurde, ein Phosphorhydrat oder eine neue Modifikation des Phosphors darstellt.

Erkl. 1758. Durch langsames Verdampfen des Phosphors in einem geschlossenen, luftleeren Gefäss werden kleine, sehr flächenreiche Kriställchen erhalten, während schnelles Abkühlen von heissem Phosphordampf zu einer weissen, schneeartigen Masse führt. — Aber auch aus geschmolzenem Phosphor scheiden sich bei allmählicher Abkühlung Kristalle aus.

Erkl. 1759. Trotz des hohen Siedepunktes findet schon in der Kälte Verdampfung des Phosphors statt. Der Dampf ist farblos und zeigt sehr schön die Phosphoreszenzflamme. Man kann diese „kalte“ Flamme beobachten, wenn man Wasserstoff über geschmolzenen Phosphor streichen lässt. Beim Entzünden des ersteren verbrennt der mitgerissene Phosphor mit weissem Licht. Ist er jedoch nur spurenweise vorhanden, so tritt in der fast unsichtbaren Wasserstoffflamme ein grüner Lichtkegel auf. Diese schöne Erscheinung, welche auch zum Nachweis des Phosphors dient, lässt sich auf folgende Weise experimentell zeigen:

Die Kugelröhre (siehe Fig. 339), welche in a wenig Phosphor enthält, wird bei b mit einem Wasserstoffentwickler und bei c mit einer gebogenen Glasröhre, an welcher sich eine Platinspitze befindet, verbunden. Lässt man dann unter gelindem Erwärmen des Phosphors Wasser-

Figur 339.



stoff durch den Apparat streichen, so erscheint an der Oeffnung der Platinspitze die Phosphoreszenzflamme. Dieselbe ist so kalt, dass sie ein Streichholz nicht zu entzünden vermag. Wird das Gas dann entzündet, so kann man den grünen Lichtkegel beobachten.

Erkl. 1760. Die angegebenen Reaktionen verlaufen nicht glatt, so dass sie sich durch

farblosen Dampfes zu destillieren [1]), während er sich an der Luft beim Erwärmen auf 60° und im unreinen oder fein zerteiltem Zustand schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst entzündet.

Auf den Organismus wirkt Phosphor äusserst giftig und genügen schon 0,1—0,4 Gramm desselben, um einen Menschen zu töten. Auch ist die Verbrennung mit Phosphor, sowie das Hineingelangen desselben in Wunden sehr gefährlich.

In chemischer Beziehung steht der Phosphor dem Stickstoff, Arsen und Antimon sehr nahe. Er besitzt aber eine bedeutend grössere Reaktionsfähigkeit als diese und ist ein chemisch sehr aktiver Körper.

Mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen verbindet sich der Phosphor direkt, ebenso bei höherer Temperatur mit den meisten Metallen. Selbst aus Metallsalzlösungen, z. B. Silbernitrat- oder Kupfersulfatlösungen werden die betreffenden Metalle abgeschieden, die sich dann mit dem Phosphor vereinigen. Glühender Kalk wird durch Phosphor zersetzt, und selbst die Alkalicarbonate (z. B. wasserfreie Soda) werden beim Glühen mit Phosphor reduziert unter Abscheidung von Kohle.

Sauerstoffreichen Verbindungen entzieht der Phosphor den Sauerstoff; so werden Chromsäure, Salpetersäure und chlorsaures Kalium leicht von ihm reduziert [2]).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° oder mit Salzsäure auf 150° tritt Bildung von Phosphorwasserstoff (PH_3) ein, ebenso beim Erwärmen mit Alkalilaugen.

Wird der weisse, gewöhnliche Phosphor längere Zeit der Einwirkung von Luft, Licht und Wärme, oder des elektrischen Stromes ausgesetzt, so verändern sich seine Eigenschaften vollständig, indem er in roten oder amorphen Phosphor übergeht. Aus einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff scheidet sich daher, wenn man dieselbe längere Zeit dem direkten Sonnenlicht aussetzt, all-

---

[1]) Siehe Erkl. 1759.
[2]) „ „ 1760.

Gleichungen nicht gut wiedergeben lassen. Neben Phosphormetallen, phosphoriger Säure und Phosphorsäure entstehen meist noch Salze verschiedener Säuren. Die Reaktionen beruhen darauf, dass der Phosphor den Metalloxyden und -Salzen den Sauerstoff entzieht und je nach der Menge desselben in eine niedere oder höhere Oxydationsstufe übergeht.

Erkl. 1761. Sehr gut lässt sich die Abscheidung von amorphem Phosphor zeigen, wenn man das Sonnenlicht durch eine Linse auf die Schwefelkohlenstofflösung des Phosphors fallen lässt. An der Stelle, an welcher der konzentrierte Strahl einfällt, findet dann bald eine Abscheidung von amorphem, rotem Phosphor statt.

mählich amorpher, roter Phosphor ab[1]) und beim längeren Aufbewahren von gewöhnlichem Phosphor enthält derselbe, und besonders in der äusseren Schicht, stets diese amorphe, rote Modifikation.

[1]) Siehe Erkl. 1761.

Frage 668. Wie kann man die wesentlichsten Eigenschaften des weissen oder gewöhnlichen Phosphors experimentell erläutern?

Erkl. 1762. Das nebenstehende Experiment veranschaulicht zugleich die von *Mitscherlich* eingeführte Methode, bei Vergiftungsfällen etc., in Speiseresten, im Mageninhalt u. s. w. noch die kleinsten Spuren von freiem Phosphor nachzuweisen. Die Methode ist so genau, dass der Phosphor eines einzigen Streichholzes einen mehrere Stunden währenden, leuchtenden Ring gibt. Hierbei ist aber zu beachten, dass gewisse Substanzen, wie Alkohol, Aether, Terpentinöl und die Salze einiger Schwermetalle das

Figur 340.



Anmerkung: Auf Seite 618 sind die Experimente 307 und 308 mit 308 und 309 zu bezeichnen.

Antwort. Experiment 310. Leuchten geringer Mengen von Phosphor beim Destillieren mit Wasser.

Man bringe einige Köpfchen Phosphorstreichfeuer (keine solche von sog. Schwedischen Streichfeuerhölzchen) oder etwas einer andern, freien Phosphor enthaltenden Substanz, wie Phosphorrattengift etc.[1]), oder ein Körnchen reinen Phosphor mit etwas Wasser in einen Halbliterglaskolben, verbinde denselben durch eine ca. 80 cm lange Glasröhre, wie in der Figur 340 dargestellt ist, mit der inneren Röhre eines Liebigschen Kühlers, welche unten in ein kleines Glaskölbchen mündet. Erhitzt man dann an einem dunkeln Ort die phosphorhaltige Flüssigkeit nachdem der Wasserhahn etwas geöffnet ist, zum Kochen, so bemerkt man über dem kochenden Wasser an der Stelle, an welcher der heisse Wasserdampf und die Luft sich berühren, ein Leuchten des Dampfes. Hat dieser dann die enge Entbindungsröhre erreicht, so bewegt er sich wie ein leuchtender Ring durch dieselbe, um an der Stelle des Kühlrohrs, an welcher sich der Dampf verdichtet, stehen zu bleiben, solange als noch Phosphor in der siedenden Flüssigkeit vorhanden, bezw. bis aller Phosphor in die kleine Vorlage überdestilliert ist und sich dort in Form kleiner Kügelchen gesammelt hat.

Experiment 311. Die sog. langsame Verbrennung des Phosphors.

Man giesse etwas von einer Lösung von Phosphor in Aether[2]) auf die Hände. Das Lösungsmittel verdunstet schnell und lässt den Phosphor in äusserst feiner Verteilung

[1]) Siehe Erkl. 1762.
[2]) „ „ 1763.

Leuchten des Phosphors verhindern. Sobald Alkohol und Aether überdestilliert sind, tritt indess das Leuchten ein.

Die Wirkung der flüchtigen Substanzen beruht auf der Verhinderung der Oxydation des Phosphors, welche ja das Leuchten bedingt, während die Metallsalze durch den Phosphor zersetzt werden. — Auch oxydierende Stoffe dürfen in der zu untersuchenden Masse nicht vorhanden sein; andernfalls ist es zweckmässig schwefelsaures Eisenoxydul zuzusetzen, welches sehr leicht Sauerstoff aufnimmt und dadurch den Phosphor vor Oxydation schützt.

Erkl. 1763. Die ätherische Phosphorlösung wird dargestellt, indem man einige erbsengrosse Stückchen Phosphor mit ungefähr 20 Gramm Aether einige Tage unter mehrmaligem Umschütteln stehen lässt. Die von dem ungelöst gebliebenen Phosphor abgegossene Flüssigkeit enthält höchstens 1 % Phosphor, so dass also der Versuch, vorausgesetzt, dass sich an den Händen keine Verletzungen befinden, ganz ungefährlich ist.

Figur 341.



Erkl. 1764. Einige Substanzen haben die Eigenschaft, Gase in ihren Poren zu verdichten. So nimmt fein zerteiltes Platin, sogen. Platinmohr, das 250fache Volum Sauerstoff in sich auf. 1 Volum Holzkohle absorbiert 90 Vol. Ammoniak (NH_3) und 9 Vol. Sauerstoff (O_2). Der verdichtete Sauerstoff wirkt natürlich stärker oxydierend als der gewöhnliche.

Erkl. 1765. Die Entzündung und Verbrennung des Phosphors unter Wasser lässt sich auch, wie in dem Experiment 236 gezeigt ist, durch leicht Sauerstoff abgebende Körper, z. B. Chlortetroxyd, bewirken. — Entzündung und Verbrennung von Phosphor in Chlor, siehe Experiment 180.

zurück, in welcher er sich am leichtesten mit dem Sauerstoff verbindet. An einem dunklen Ort bemerkt man dann das Leuchten der Hände und weisse, aus Phosphorsäure bestehende Nebel, welche sich auch durch den sauern Geschmack bemerkbar macht.

Der Phosphor oxydiert sich auch bei niedriger Temperatur an der Luft, und die infolgedessen freiwerdende Wärme kann sich bis zur Entzündung des übrigen Phosphors steigern.

Experiment 312. Selbstentzündung des Phosphors infolge sehr feiner Zerteilung.

Man befeuchte einen Streifen Filtrierpapier mit einer gesättigten Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff und hänge ihn hierauf zum Trocknen vorsichtig an einen Draht. Es entzündet sich dann der Papierstreifen von selbst, sobald das Lösungsmittel verdunstet ist.

Experiment 313. Selbstentzündung des Phosphors bei der Berührung mit porösen Substanzen[1]).

Man trockne ein erbsengrosses Stückchen Phosphor gut ab, lege es auf ein Stück mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier und bestreue es hierauf mit feinem Holzkohlenpulver. Es schmilzt dann der Phosphor nach kurzer Zeit und entzündet sich von selbst.

Experiment 314. Entzündung und Verbrennung von Phosphor unter Wasser im Sauerstoffstrom.

Man bringe in ein weites und mit Wasser gefülltes Reagensrohr ein Stück Phosphor und erwärme dasselbe bis zum Schmelzen, indem man, wie in der Figur 341 gezeigt ist, zur grösseren Sicherheit die Reagensröhre in ein Wasserbad hängt. Hierauf leite man aus einem Gasometer, mittels einer federkielweiten Messingröhre einen mässigen Sauerstoffstrom in den geschmolzenen Phosphor. Der Phosphor entzündet sich dann und verbrennt unter Wasser mit glänzendem Licht und die Flüssigkeit zeigt infolge gebildeter Phosphorsäure eine stark saure Reaktion[2]).

Experiment 315. Zersetzung einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer durch Phosphor.

Man stelle in eine warme, verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupfer eine von der äusseren Rinde befreite Stange Phosphor,

---

[1]) Siehe Erkl. 1764.
[2]) „ „ 1765.

Erkl. 1766. In einer Silbernitratlösung scheidet sich auf Phosphor schwarzes Phosphorsilber und in einer konzentrierten kalten Goldlösung eine glänzende und nach einigen Tagen oft millimeterdicke Decke von reinem Golde ab.

Figur 342.



siehe Figur 342. Der Phosphor zersetzt dann das Kupfersulfat und überzieht sich bereits nach einer Minute teils mit einem roten Ueberzug von reinem Kupfer und teils mit schwärzlichem, metallglänzendem Phosphorkupfer[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1766.

Frage 669. Wie kann man den Uebergang des gewöhnlichen, weissen Phosphors beim Erwärmen in die rote, amorphe Modifikation experimentell zeigen?

Erkl. 1767. Nach *Brodie* geht der gewöhnliche Phosphor, wenn ihm eine kleine Menge Jod zugesetzt wird, schon beim Erhitzen auf 200° in die rote, amorphe Modifikation über.

Figur 343.



Antwort. Wird gewöhnlicher, weisser Phosphor in einem geschlossenen Gefässe längere Zeit auf 250° erhitzt, so geht er allmählich in roten, amorphen Phosphor über. Diese Bildung der roten, amorphen Modifikation des Phosphors vollzieht sich aber, wie der folgende Versuch zeigt, bedeutend schneller, wenn die Temperatur bis auf 300° gesteigert wird[1]).

Experiment 316. Man bringe einige kleinere, gut abgetrocknete Stückchen gewöhnlichen Phosphors in eine einerseits zugeschmolzene Glasröhre und ziehe den noch offenen Teil derselben zu einer hakenförmigen Kapillare[2]) aus. Hierauf hänge man, wie in der Fig. 343 dargestellt ist, mittels eines Bindfadens die Röhre mit dem eingeschmolzenen Phosphor in ein Reagensglas, in welches man etwas Diphenylamin[3]) gebracht hat.

Erwärmt man dann das letztere mittels einer Gaslampe bis zum Sieden, so wird durch den Dampf des kochenden Diphenylamins der Phosphor in der zugeschmolzenen Röhre auf ca. 300° erhitzt und infolgedessen auch binnen wenigen Minuten in leuchtend roten, amorphen Phosphor übergeführt[4]).

[1]) Siehe Erkl. 1767.
[2]) „ „ 1768.
[3]) „ „ 1769.
[4]) „ „ 1770.

Erkl. 1768. Das Wort „Kapillare“ ist aus dem lateinischen capillus = das Haar, gebildet und bedeutet so viel wie „Haarröhrchen“.

Erkl. 1769. Diphenylamin $\left(\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}>NH\right)$, ein Derivat des Anilins, siedet unzersetzt bei 310°. Es findet starke Verwendung zur Darstellung gelber Anilinfarben.

Erkl. 1770. Die Darstellung des roten amorphen Phosphors im grossen geschieht durch mehrtägiges Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor auf 250 bis 260° in gusseisernen verschlossenen Kesseln oder auch Porzellangefässen, welche mit einem unter Quecksilber mündenden Ableitungsrohr für die Dämpfe versehen sind. Dem so erhaltenen amorphen Phosphor sind aber stets noch geringe Mengen von gewöhnlichem beigemengt, welche durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff (siehe Erkl. 1771) oder Kochen mit verdünnter Natronlauge entfernt werden müssen. Letztere führt nur den gewöhnlichen Phosphor in unterphosphorigsaures Natrium und Phosphorwasserstoff über, greift aber den amorphen Phosphor nicht an, während Schwefelkohlenstoff nur den gewöhnlichen und nicht den amorphen Phosphor auflöst.

Erkl. 1771. Die Schwefelkohlenstofflösung des gewöhnlichen Phosphors kann man leicht vom amorphen Phosphor trennen durch Zusatz einer starken Chlorcalciumlösung, auf welcher der Schwefelkohlenstoff schwimmt.

---

b). Ueber die Eigenschaften des roten, amorphen Phosphors.

Frage 670. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich hauptsächlich der rote amorphe Phosphor?

Antwort. Der rote, amorphe Phosphor[1]) erscheint bei feiner Zerteilung rotbraun bis karminrot, in Masse braunrot, auf der muscheligen Bruchfläche eisenschwarz und schwach metallglänzend und hat ein spezif. Gewicht von 2,14 bis 2,16. Er ist in vollkommen reinem Zustand nicht giftig, gänzlich geruch- und geschmacklos, oxydiert sich an der Luft nicht, sondern bleibt unverändert und leuchtet daher auch nicht.

Von den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen wird der rote amorphe Phosphor nicht aufgenommen[2]).

In seinem chemischen Verhalten zeigt sich der rote amorphe Phosphor im all-

[1]) Siehe Erkl. 1772.
[2]) „ „ 1773.

Erkl. 1772. Der rote, amorphe Phosphor wird auch noch „amorpher, metallischer Phosphor“ genannt.

Erkl. 1773. Wenn man roten, amorphen Phosphor mit Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt erhitzt, z. B. mit Terpentinöl, so löst sich etwas davon auf. Wahrscheinlich verwandelt sich hierbei roter, amorpher, Phosphor in die gewöhnliche, weisse Modifikation, denn beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sich kein roter, amorpher Phosphor aus.

Erkl. 1774. Die Fähigkeit des amorphen Phosphors, von Salpetersäure leichter angegriffen zu werden, beruht hauptsächlich darauf, dass er durch seine Zerteilung der Säure mehr Angriffspunkte bietet, als gewöhnlicher, geschmolzener Phosphor.

Erkl. 1775. Nach *Hittorf* besteht beim Erhitzen von rotem, amorphem Phosphor in verschlossener Röhre, weit über die Temperatur, bei welcher er sich unter gewöhnlichem Druck in farblosen Phosphor umwandelt (261°) der Dampf keineswegs aus farblosem Phosphor, sondern es bildet sich in dem Raume eine mit der Temperatur steigende Menge von Dampf des roten, amorphen Phosphors. Ist dann das entsprechende Maximum der Dichte und Spannkraft des Dampfes eingetreten, so bleibt der übrige rote, amorphe Phosphor unverändert. Erst beim Erkalten verdichtet sich der Dampf des roten Phosphors zu farblosem, gewöhnlichem Phosphor.

Erkl. 1776. Um die verschiedene Entzündungstemperatur der beiden Phosphormodifikationen zu zeigen, legt man auf die beiden Enden eines schmalen, etwa 20—30 cm langen Eisenblechs ein Stückchen gewöhnlichen und ein Häufchen amorphen Phosphor. Erhitzt man dann das Blech in der Mitte, so wird der gewöhnliche Phosphor bald Feuer fangen, während der andere unverändert bleibt.

Erkl. 1777. Auch der farblose, gewöhnliche Phosphor verwandelt sich beim Erhitzen in evakuierter und zugeschmolzener Röhre auf 530° schliesslich in die kristallinische, metallische Modifikation, nachdem er bei der entsprechenden Temperatur vorher in amorphen, roten Phosphor übergegangen war.

gemeinen viel weniger reaktionsfähig und indifferenter als der gewöhnliche Phosphor. Mit Chlor, Brom und Jod verbindet er sich direkt und zwar weniger energisch nur in der Wärme und mit Schwefel erst über 200°. Von heisser Salpetersäure wird der amorphe Phosphor leichter als der weisse und besonders energisch in feinzerriebenem Zustand, zu Phosphorsäure oxydiert [1]), entzündet sich aber beim Zerreiben mit manchen Oxydationsmitteln nicht oder erst in höherer Temperatur und nur mit chlorsaurem Kalium verpufft er leicht und heftig.

Der amorphe, rote Phosphor schmilzt selbst bei Rotglut nicht, beginnt aber bei 260° sich direkt in farblosen Dampf von gewöhnlichem [2]) Phosphor zu verwandeln und in der Nähe dieser Temperatur, bei Zutritt von Luft oder reinem Sauerstoff sich zu entzünden [3]).

Wird der rote, amorphe Phosphor [4]) mit Blei oder für sich allein in einer luftleer gemachten und dann zugeschmolzenen Röhre auf 530° bis 580° oder auf eine der Erweichung von schwerschmelzbarem Glase sehr nahe liegende Temperatur erhitzt, so geht derselbe in eine dritte Modifikation, in den sog. kristallisierten, metallischen Phosphor über.

[1]) Siehe Erkl. 1774.
[2]) „ „ 1775.
[3]) „ „ 1776.
[4]) „ „ 1777.

c). Ueber die Eigenschaften des kristallisierten, metallischen Phosphors.

Frage 671. Was ist von der dritten Modifikation des Phosphors, dem kristallisierten metallischen Phosphor zu erwähnen?

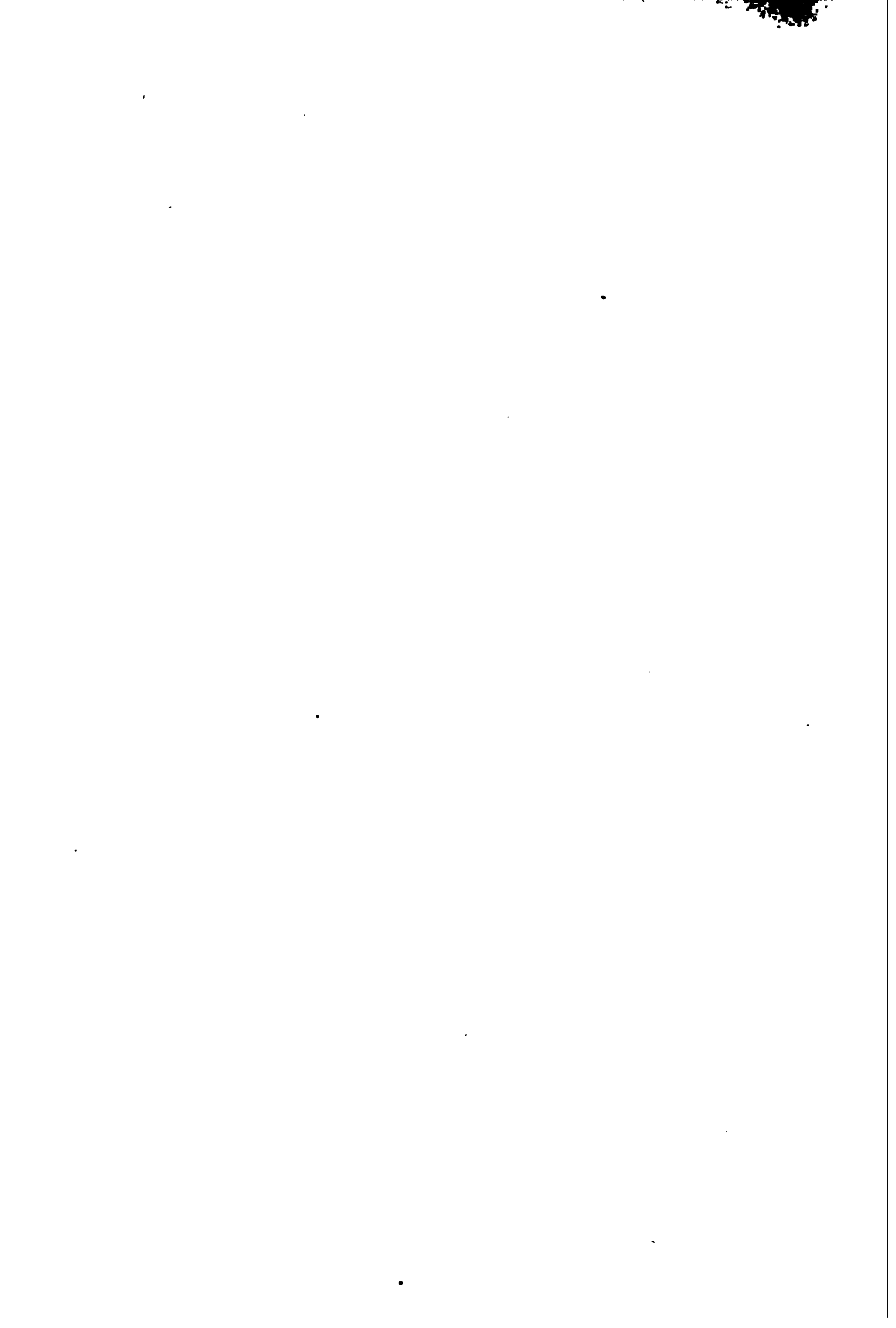
Erkl. 1778. Nach *Hittorf* unterscheidet man nichtmetallischen Phosphor, amorphen (roten), metallischen Phosphor und kristallisierten (roten), metallischen Phosphor.

Antwort. Bei einer Temperatur von 580° dargestellt, bildet der kristallisierte, metallische Phosphor [1]) ein aus rubinroten Kristallnadeln bestehendes Sublimat von 2,34 spezif. Gewicht bei 0°.

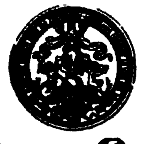
In kompakter Masse erhalten hat er eine violett-schwarze Farbe und das Ansehen eines geschmolzenen Körpers mit muscheligem Bruch, durchscheinenden

[1]) Siehe Erkl. 1778.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



564. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.
Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 554. — Seite 657—672.
Mit 4 Figuren.




Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 554. — Seite 657—672. Mit 4 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik**, **Physik**, **Mechanik**, **math. Geographie**, **Astronomie**, **des Maschinen-**, **Strassen-**, **Eisenbahn-**, **Brücken- und Hochbaues**, **des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren**, **Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze**, **Formeln**, **Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn.**, **gleichberechtigten höheren Bürgerschulen**, **Privatschulen**, **Gymnasien**, **Realgymnasien**, **Progymnasien**, **Schullehrer-Seminaren**, **Polytechniken**, **Techniken**, **Baugewerkschulen**, **Gewerbeschulen**, **Handelsschulen**, **techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen**, **Akademien**, **Universitäten**, **Land- und Forstwissenschaftsschulen**, **Militärschulen**, **Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler**, **Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine Zeit** erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen **häuslichen Arbeiten** eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln**, **Formeln**, **Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren**, **Architekten**, **Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1779. Um kristallisierten metallischen Phosphor darzustellen erhitzt man eine mit etwas rotem, amorphen Phosphor gefüllte, luftleer gemachte und dann zugeschmolzene Röhre auf der einen Seite bis zur schwachen Rotglut und die andere Seite auf 440°. Es kondensiert sich dann in dem letzteren Röhrenteil metallischer Phosphor in Form dunkelgefärbter Nadeln. Füllt man eine schwer schmelzbare, starke Glasröhre zum vierten Teil mit gewöhnlichem Phosphor und den Rest mit Blei, pumpt hierauf alle Luft und Feuchtigkeit heraus, schmilzt die Röhre nun zu, bettet dieselbe dann mit gebrannter Magnesia in eine Eisenröhre, verschraubt diese an beiden Enden dicht und erhitzt sie schliesslich 8 bis 10 Stunden lang mittels 5 Bunsenbrenner, so zeigen sich nach dem Erkalten auf dem Blei schwarze, stark metallglänzende Kristallblättchen von metallischem Phosphor. Aber auch in dem schwerschmelzbar gewordenen Blei sind noch Phosphorkristalle enthalten, welche durch Digerieren der Masse mit verdünnter Salpetersäure isoliert werden können.

Erkl. 1780. Durch Destillation von gewöhnlichem, weissem Phosphor mit geringen Mengen von Arsen, Quecksilber etc. soll ein schwarzes Produkt erhalten werden, welches mit dem kristallisierten, metallischen Phosphor aber nicht identisch ist.

Rändern und Höhlen, welche mit kleinen Kristallen besetzt sind.

Aus Blei ausgeschieden, stellt der kristallisierte, metallische Phosphor meist schwarze, stark metallglänzende Kristallblätter dar [1]).

Er ist äusserst beständig, bedeutend indifferenter, noch weniger flüchtig als der rote, amorphe Phosphor und geht erst bei 358° in weissen, gewöhnlichen Phosphor über [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1779.
[2]) „ „ 1780.

4). Ueber die Verwertung des Phosphors im allgemeinen.

Frage 672. Was ist von der Verwertung des Phosphors anzuführen?

Antwort. Der Phosphor findet sowohl in der gewöhnlichen oder farblosen, als auch in der roten oder amorphen, metallischen Modifikation eine ausgedehnte und mannigfache Verwertung, während er in der kristallisierten, metallischen Form bis jetzt nur ein rein wissenschaftliches Interesse zu bieten vermochte.

Der farblose oder weisse Phosphor wird in grösster Menge zur Fabrikation der gewöhnlichen Zündhölzer [1]), des roten oder amorphen, metallischen Phosphors, der reinen Phosphorsäure und anderer chemischer Produkte verbraucht.

Aber auch in der Metallurgie findet der Phosphor eine nennenswerte Verwendung, indem er in Verbindung mit einigen Metallen sehr geschätzte Legierungen, die sog. Phosphorbronzen, bildet.

In Schwefelkohlenstoff gelöst benützt

[1]) Siehe Erkl. 1781.

Erkl. 1781. Die gewöhnlichen Zündhölzer werden im wesentlichen wie folgt dargestellt: Man taucht die Hölzchen zuerst in geschmolzenen Schwefel oder geschmolzenes Paraffin oder Stearin und hierauf in einen lauwarmen, dicken Brei von ca. 8 Teilen in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor, 21 Teilen Leimlösung, 24 Teilen Bleisuperoxyd, 24 Teilen Salpeter und einer genügenden Menge Kienruss, Ultramarin oder eines andern Farbstoffs. Feinere Sorten werden auch noch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff mit einer Schicht von Schwefelblei dekoriert, was man Galvanisieren oder Metallisieren nennt oder mit einem durch Anilin gefärbten, bunten Spirituslack überzogen und dadurch auch vor dem Feuchtwerden geschützt. — Die Reibfläche auf den Schachteln besteht in der Regel aus buntem Sand, Bimssteinpulver oder gepulvertem Bleierz, welche Substanzen durch Klebstoff befestigt werden. Da aber die sog. Phosphorzündhölzer äusserst giftig und auch feuergefährlich sind, so geht die Fabrikation derselben immer mehr zurück. Ausserdem leiden die Arbeiter solcher Fabriken sehr häufig an chronischer Phosphorvergiftung,

der sog. Phosphornekrose. Dieselbe äussert sich durch Anschwellung des Zahnfleisches, Ausfallen der Zähne und Zerstörung der Kieferknochen, kommt aber auffallenderweise in Phosphorfabriken nicht vor.

Erkl. 1782. Die phosphor- und schwefelfreien sog. schwedischen Zündhölzer, welche die gewöhnlichen immer mehr verdrängen indem sie nicht giftig und weniger feuergefährlich sind und sich nur auf einer besonders präparierten Reibfläche leicht entzünden lassen, werden wie folgt hergestellt: Man taucht die Hölzchen zuerst in Paraffin oder Stearin und versieht sie dann mit einer Zündmasse aus 32 Teilen chlorsaurem Kalium, 12 T. rotem, chromsaurem Kalium, 32 T. Mennige, 24 T. Schwefelantimon und 2 T. arabischem Gummi oder Leim in Wasser gelöst. — Die Reibfläche wird aus einer Mischung von 8 Teilen rotem, amorphem Phosphor, 9 T. Schwefelantimon und in Wasser gelöstem Leim hergestellt. — Das Nachglimmen der Zündhölzer wird durch Tränken des Holzes mit einer Lösung von phosphorsaurem Ammonium und Borax verhindert.

Erkl. 1783. Die Darstellung der organischen Halogenverbindungen mittels Phosphors beruht auf der leichten Bildung und Zersetzlichkeit des Jodphosphors. Jod und Alkohol wirken nicht auf einander ein; gibt man aber amorphen Phosphor zu dem Gemisch, so findet unter heftiger Reaktion Bildung von Jodphosphor statt, welcher sogleich entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Jodphosphor}}{PJ_3} + \underset{\text{Alkohol}}{3\,C_2H_5OH} = \underset{\text{Phosphorige Säure}}{H_3PO_3} + \underset{\text{Jodäthyl}}{3\,C_2H_5J}$$

zerfällt.

man den Phosphor ferner als sog. phönikisches Feuer zum Füllen von Brandgeschossen [1]) und in Mehlbrei verteilt als geeignetstes Mittel zur Vertilgung von Ratten und Mäusen und hauptsächlich mit fetten Oelen vermischt, jedoch nur noch selten äusserlich und innerlich in der Medizin.

Der **roter oder amorphe, metallische Phosphor** dient vorzugsweise zur Herstellung der sog. schwedischen, phosphor- und schwefelfreien oder Sicherheitszündhölzer [2]), zur Gewinnung der Brom- und Jodwasserstoffsäure und organischer, halogenhaltiger Verbindungen [3]).

Mit chlorsaurem Kalium vermischt wird der amorphe Phosphor in England zum Füllen von sog. Bombenraketen benutzt (Armstrongsche Mischung).

[1]) Siehe Erkl. 1618.
[2]) „ „ 1782.
[3]) „ „ 1783 und Antw. der Fragen 394 und 402.

5). Ueber die Entdeckung des Phosphors im allgemeinen.

Frage 673. Was ist von der Entdeckung des Phosphors bemerkenswert?

Antwort. Der Phosphor wurde im Jahre 1669 zuerst von dem Kaufmann *Brand* in Hamburg zufällig entdeckt, als er in der Absicht, den „Stein der Weisen“ [1]) zu suchen, grössere Mengen Harn eindampfte und den Rückstand mit Sand vermischt, glühte [2]).

Kurze Zeit darauf stellte dann auch der Alchimist *Kunkel* Phosphor aus Urin dar und lehrte zuerst in seiner „öffentlichen Zuschrift vom Phosphoro mirabile und dessen leuchtenden Wunderpelulen“ die Bereitungsweise der „wunderbaren Substanz“ kennen.

[1]) Siehe Erkl. 1784.
[2]) „ „ 1785.

Erkl. 1784. Bis fast zum Ende des vorigen Jahrhunderts bestand die Aufgabe der Chemiker, der „Alchimisten“, darin, den „Stein der Weisen“ zu suchen. Demselben schrieb man die Kraft zu, nicht nur unedle Metalle in Gold verwandeln, sondern auch alle Krankheiten heilen zu können.

Erkl. 1785. Nach anderen beschäftigte sich *Brand* damit, einen Liquor darzustellen, welcher Silber in Gold verwandele. Bei Verfolg dieser unklaren Vorstellung kam *Brand* auch auf den Einfall, Harn in grossen Quantitäten einzudampfen und den Rückstand mit Sand vermischt der Destillation zu unterwerfen, wobei kleine Mengen Phosphor frei wurden.

Ausserdem sollen aber auch *Boyle* und *Hankwitz* sehr bald die Kunst der Phosphorgewinnung gefunden und besonders der letztere die Darstellung in grösserem Massstabe betrieben und sogar die anderen Chemiker ganz allein mit der teueren[1]) Substanz versorgt haben.

Hundert Jahre später entdeckten wiederum *Gahn* (1769) und *Scheele* (1771), dass die unverbrennlichen Bestandteile der Knochen aus phosphorsaurem Calcium bestehen, worauf 1775 *Scheele* die Methode aus diesen den Phosphor darzustellen angab, welche später von anderen Chemikern noch vereinfacht und verbessert worden ist[2]).

Der rote oder amorphe, metallische Phosphor, welcher eigentlich schon lange beobachtet, jedoch für eine niedere Sauerstoffverbindung des Phosphors gehalten worden ist, wurde erst im Jahre 1848 durch *v. Schrötter*[3]) als eine allotrope Modifikation des Phosphors erkannt, während der Uebergang des Phosphors bei Rotglut in die dritte Modifikation, in sog. kristallisierten, metallischen (schwarzen) Phosphor in neuerer Zeit hauptsächlich von *Hittorf* genauer untersucht wurde[4]).

[1]) Siehe Erkl. 1786.
[2]) „ „ 1787.
[3]) „ „ 1788 a.
[4]) „ „ 1788 b.

Erkl. 1786. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts, wo man den Phosphor ausschliesslich aus Urin darstellte, stand der Preis desselben sehr hoch, da die Ausbeute eine sehr geringe war. So erhielt *Hellot* 1737 aus 700 Liter verdampftem, gefaultem Harn ungefähr 30 Gramm Phosphor. Es kostete denn auch 1730 die Unze (32 g) in England 10 und in Amsterdam 16½ Dukaten. Man machte aber bald auch Fortschritte in der Phosphorgewinnung. So verdampfte *Henkel* und *Marggraf* den gefaulten Urin unter Zusatz von Chlorblei und erzielten dadurch von 9 bis 10 Pfund eingedickter Masse 2½ Unzen Phosphor, während *Giobert* den frischen Harn mit Bleisalzen ausfällte und dann aus dem Niederschlag 14—18% Phosphor gewann. Auch erkannte man schon zu damaliger Zeit, dass der Phosphorgehalt des Harnes beim Biertrinken zunimmt.

Erkl. 1787. Im Jahre 1743 lehrte bereits *Marggraf* die Darstellung des Phosphors aus anderen Stoffen, wie Senfkörnern, Gartenkressensamen, Weizen etc.

Erkl. 1788 a. Der rote Phosphor wurde bereits 1844 von *E. Kopp* erwähnt.

Erkl. 1788 b. Ueber die Natur des Phosphors wurden früher sehr viele Ansichten aufgestellt. So wurde der Phosphor von *Stahl* als eine Verbindung von Phlogiston (siehe Erkl. 206) und Salzsäure, von *Boerhave* als eine solche von Phlogiston und Schwefelsäure aufgefasst. Die erstere Ansicht war allgemein anerkannt, bis sie *Marggraf* mit der Behauptung widerlegte, dass der Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure bestehe. Erst *Lavoisier* bewies die Elementnatur des Phosphors indem er zeigte, dass er beim Verbrennen unter Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure übergehe und der Phosphor ein Bestandteil der letzteren sei.

42). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Frage 674. Was ist über die Verbindbarkeit des Phosphors mit Wasserstoff im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen. Dementsprechend sind bis jetzt auch folgende drei Hydrüre des Phosphors[1]) bekannt:

1). der gasförmige Phosphorwasserstoff . . . . . $= PH_3$,
2). der flüssige Phosphorwasserstoff . . . . $= P_2H_4$,
3). der feste Phosphorwasserstoff $= P_4H_2$,

[1]) Siehe Erkl. 1789.

Erkl. 1789. Die Konstitution (Zusammensetzung) der Phosphorwasserstoffe kann man durch folgende Formeln ausdrücken:

Gasförmiger Phosphorwasserstoff $= P\begin{smallmatrix}/H\\-H\\\backslash H\end{smallmatrix}$

Flüssiger Phosphorwasserstoff $= \begin{array}{l} P{<}^{H}_{H} \\ | \\ P{<}^{H}_{H} \end{array}$

Fester oder starrer Phosphorwasserstoff $= \begin{array}{l} P{=}PH \\ | \\ P{=}PH \end{array}$ von welchen sich aber kein einziges aus den Elementen direkt darstellen lässt.

---

1). Ueber den gasförmigen Phosphorwasserstoff oder das Phosphortrihydrür im allgemeinen.

Formel = PH_3. Molekulargewicht = 34.

Frage 675. Was ist über die Bildung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs zu erwähnen?

Antwort. Der gasförmige Phosphorwasserstoff [1]) oder das Phosphortrihydrür (PH_3) entsteht unter anderem, wenn unterphosphorige oder phosphorige Säure erwärmt:

$$\underset{\text{Unterphosphorige Säure}}{2H_3PO_2} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4} + \underset{\text{Gasförmiger Phosphorwasserstoff}}{PH_3}$$

$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4H_3PO_3} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{3H_3PO_4} + \underset{\text{Gasförmiger Phosphorwasserstoff}}{PH_3}$$

und wenn Phosphoniumjodür mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von Kaliumhydroxyd zersetzt wird:

$$\underset{\text{Phosphoniumjodür}}{PH_4J} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Jodwasserstoff}}{HJ} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Gasförmiger Phosphorwasserstoff}}{PH_3}$$

$$\underset{\text{Phosphoniumjodür}}{PH_4J} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Gasförmiger Phosphorwasserstoff}}{PH_3}$$

Mit Dämpfen des flüssigen Phosphorwasserstoffs vermischt oder infolge Zerfall des letzteren bildet sich das Phosphortrihydrür, ferner beim Erwärmen von gewöhnlichem Phosphor mit wässerigen Lösungen starker Basen [2]), z. B. Kalium-

Erkl. 1790. Der gasförmige Phosphorwasserstoff oder das Phosphortrihydrür führt auch noch die Bezeichnung: „Phosphin“.

Erkl. 1791. Die Bildung von gasförmigem und flüssigem Phosphorwasserstoff bei der Einwirkung von Lösungen starker Alkalien auf gewöhnlichen Phosphor wird durch die folgenden Gleichungen erläutert:

$$\underset{\text{Phosphor}}{P_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Unterphosphorigsaures Natrium}}{3NaH_2PO_2} + \underset{\text{Gasförmiger Phosphorwasserstoff}}{PH_3}$$

$$\underset{\text{Phosphor}}{3P_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{8NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{8H_2O} = \underset{\text{Unterphosphorigsaures Natrium}}{8NaH_2PO_2} + \underset{\text{Flüssiger Phosphorwasserstoff}}{2P_2H_4}$$

Erkl. 1792. Bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure entsteht zunächst flüssiger Phosphorwasserstoff:

$$\underset{\text{Phosphorcalcium}}{2PCa} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{2CaCl_2} + \underset{\text{Flüssiger Phosphorwasserstoff}}{P_2H_4}$$

Da aber der flüssige Phosphorwasserstoff bei der Berührung mit Chlorwasserstoff in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerfällt:

---

[1]) Siehe Erkl. 1790.
[2]) „ „ 1791.

$$5\,P_2H_4 = P_4H_2 + 6\,PH_3$$

Flüssiger Fester Gasförmiger
Phosphorwasserstoff

so entwickelt sich, wenn zur Zersetzung des Phosphorcalciums die Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss angewendet wird, schliesslich auch gasförmiger Phosphorwasserstoff.

oder Natriumhydroxyd, Baryt- oder Kalkwasser, sowie beim Zersetzen von Phosphorcalcium durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure [1]).

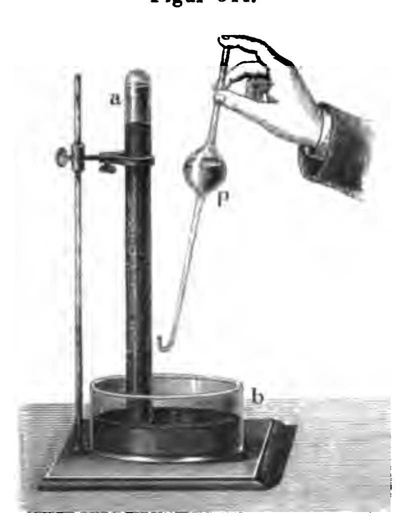
[1]) Siehe Erkl. 1792.

Frage 676. Wie kann man die Entwickelung von reinem Phosphortrihydrür experimentell zeigen?

Erkl. 1793. Wenn man die Kaliumhydroxydlösung nicht ganz langsam zu dem Jodphosphonium tropfen lässt, so bilden sich sehr leicht auch etwas Dämpfe von flüssigem, selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff (P_2H_4).

Erkl. 1794. Aus 7,5 Gramm Jodphosphonium erhält man nahezu 1 Liter Phosphorwasserstoffgas.

Figur 344.



Erkl. 1795. Ein ziemlich reines Phosphorwasserstoffgas wird auch erhalten, wenn man in einem Glaskölbchen ein Stückchen Phosphor mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxyd in 80prozentigem Weingeist erwärmt, und das Gas durch eine Chlorcalciumröhre oder durch eine kleine Waschflasche gehen lässt, um den beigemengten Weingeistdampf zu entfernen.

Antwort. Experiment 317. Man bringe in erbsengrossen Stücken zerstossenes und mit kleinen Glasstücken vermengtes Jodphosphonium in ein Glaskölbchen und verschliesse dasselbe mit einem Kautschuckstopfen, in dessen Durchbohrungen eine Gasleitungsröhre und eine mit verdünnter Kaliumlauge gefüllte Hahntrichterröhre [1]) geschoben sind. Lässt man dann aus der letzteren, indem man den Hahn nur ganz wenig öffnet, allmählich und tropfenweise [2]) Kaliumhydroxydlösung auf das Jodphosphonium fliessen, so erhält man, ohne alle Erwärmung, einen regelmässigen Strom von reinem Phosphorwasserstoffgas oder Phosphortrihydrür [PH_3] [3]), welches über Wasser aufgefangen oder an den Ort seiner Verwendung geleitet werden kann.

Experiment 318. Man lasse in dem mit Quecksilber gefüllten und durch das Quecksilber in der Wanne b abgeschlossenen, ca. 2 cm weiten und 20 cm hohen Glascylinder a, siehe Figur 344, mittels der Hakenpipette p etwa 10 cbcm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure aufsteigen [4]). Hierauf zerstosse man in einem Porzellanmörser rasch einige Stückchen frisch bereiteten Phosphorcalciums [5]), wickele das grobe Pulver in Seidenpapier ein und lasse nun das so erhaltene Päckchen in dem Quecksilber des Glascylinders aufsteigen, indem man es mit der trockenen Hand in dem Quecksilber unter die Cylinderöffnung reicht und es los lässt. Sobald dann das Phosphorcalcium die Chlorwasserstoffsäure erreicht und von dieser benetzt wird, entwickelt sich eine reichliche Menge von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

[1]) Siehe die Figuren 266 bei t und 272.
[2]) „ Erkl. 1793.
[3]) „ die Erkl. 1794 und 1795.
[4]) „ Erkl. 1796.
[5]) „ „ 1797.

Erkl. 1796. Sollte beim Reichen der Hakenpipette in die Cylinderöffnung etwas Chlorwasserstoffsäure ausgeflossen sein und sich dann auf der Oberfläche des Quecksilbers der Wanne ausgebreitet haben, so muss dieselbe wieder durch Fliesspapier sorgfältig entfernt werden.

Erkl. 1797. Das Phosphorcalcium kann man sich in der Weise darstellen, dass man in einem Thontiegel Stückchen von gebranntem Kalk zum lebhaften Glühen bringt und dann von Zeit zu Zeit kleine Quantitäten gut abgetrockneten Phosphors zu denselben wirft und dabei den Tiegel jedesmal rasch zudeckt. Man schichte aber die Kalkstückchen derart, dass genügend grosse Zwischenräume entstehen, so dass die Phosphorstückchen stets auf den Boden des Tiegels gelangen. Die nicht in Phosphorcalcium verwandelten und daher auch weiss gebliebenen Stückchen werden als unbrauchbar entfernt.

Frage 677. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich hauptsächlich der gasförmige Phosphorwasserstoff?

Antwort. Der gasförmige oder gewöhnliche Phosphorwasserstoff (PH_3) bildet ein farbloses, widerlich nach faulen Fischen und knoblauchartig riechendes, sehr giftiges[1]) Gas von 1,185 spezif. Gewicht. In reinem Zustand entzündet er sich an der Luft nicht von selbst, wohl aber beim Erhitzen auf 149°, sowie bei der Berührung mit einer Flamme und wenn er auch nur eine ganz geringe Menge Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoffs enthält[2]).

In seinem chemischen Verhalten zeigt sich der gasförmige Phosphorwasserstoff äusserst reaktionsfähig. Er wird von Halogenen und Oxydationsmitteln zersetzt, und besonders leicht von salpetriger Säure in flüssigen Phosphorwasserstoff übergeführt. Auch durch den Sauerstoff oder das Chlor vieler Metallsalze wird das Phosphortrihydrür zerlegt. Leitet man das Gas z. B. in Kupfersalzlösungen, so wird es unter Bildung von Wasser, Phosphorkupfer und der entsprechenden Säure vollständig absorbiert[3]).

Das Phosphorwasserstoffgas oder Phosphin hat schwach basische Eigenschaften und bildet, ähnlich wie das Ammoniak, mit den Halogensäuren die zum Teil sehr

Erkl. 1798. Die Giftigkeit des Phosphors soll nach einigen Forschern auf der Bildung und Wirkung des Phosphorwasserstoffs beruhen. Derselbe vermag, in geringer Menge der Luft beigemengt, kleine Tiere zu töten. — Man sei daher beim Experimentieren mit Phosphorwasserstoffgas äusserst vorsichtig.

Erkl. 1799. Der gasförmige Phosphorwasserstoff wird selbstentzündlich, wenn ihm nur der fünfhundertste Teil seines Volumens flüssiger beigemengt ist.

Um diese Reaktion zu zeigen, entwickelt man aus Phosphor und alkoholischer Kalilauge nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Setzt man nun dem Wasser, unter welchem die Gasleitungsröhre mündet, nach einiger Zeit etwas rauchende Salpetersäure hinzu, so wird das Gas sofort selbstentzündlich. Die rauchende Salpetersäure enthält immer etwas salpetrige Säure, welche die Umwandlung bewirkt.

Man kann auch in einen mit reinem Phosphorwasserstoffgas gefüllten, kleinen Cylinder mittels eines Glasstabes einen Tropfen Brom fallen lassen, um die Entzündung hervorzurufen.

Erkl. 1800. Um Phosphorwasserstoffgas auf eine Beimengung von freiem Wasserstoff zu prüfen, kann man sich einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer bedienen. Es wird nämlich von der Kupfersulfatlösung nur das Phosphorwasserstoffgas absorbiert, während das Wasserstoffgas zurückbleibt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1798.
[2]) „ „ 1799.
[3]) „ „ 1800.

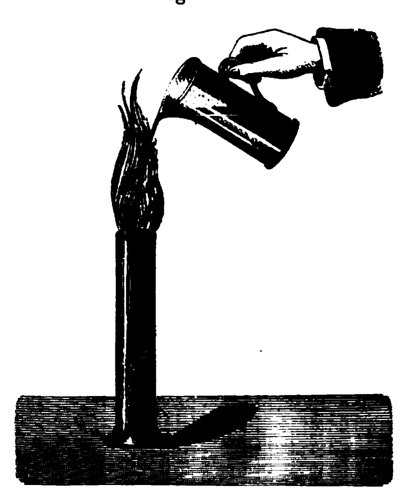
Erkl. 1801. Das Phosphorwasserstoffgas, welches keine nennenswerte Nutzanwendung findet, wurde 1783 von *Gengembre* beim Kochen von Phosphor mit Kalilauge entdeckt und 1812 von *Davy* näher untersucht.

beständigen sogen. Phosphoniumverbindungen [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1801.

Frage 678. Wie kann man experimentell zeigen, dass das reine Phosphorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht selbstentzündlich, jedoch brennbar ist?

Figur 345.



Erkl. 1802. Man kann reines und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas auch aus Jodphosphonium darstellen und in einem kleinen Glascylinder über Wasser auffangen, indem es von letzterem nur wenig absorbiert wird. Will man eine recht grosse Flamme erhalten, so treibe man das Gas nach dem Entzünden durch Eingiessen von Wasser aus dem Cylinder heraus (siehe Figur 345).

Antwort. Experiment 319. Man verschliesse den beim Experiment 318 mit reinem Phosphorwasserstoffgas gefüllten und durch Quecksilber abgesperrten Glascylinder, indem man auf die Oeffnung desselben unter Quecksilber mittels einer Glasplatte ein Stück Leder presst und stelle ihn nun aufrecht. Entfernt man dann den Verschluss, so tritt eine Selbstentzündung des Gases nicht ein, nähert man aber der Cylinderöffnung eine Flamme, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit sehr hellem, weissgelbem Licht [1]) zu Wasser und Metaphosphorsäure:

$$\underset{\text{Phosphorwasserstoffgas}}{PH_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O_2} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{HPO_3}$$

[1]) Siehe Erkl. 1802.

---

2). Ueber den flüssigen Phosphorwasserstoff oder das Phosphordihydrür im allgemeinen.

Formel = P_2H_4. Molekulargewicht = 66.

Frage 679. Was ist von dem flüssigen Phosphorwasserstoff zu erwähnen?

Antwort. Der flüssige Phosphorwasserstoff oder das Phosphordihydrür (P_2H_4) wird am reichlichsten erhalten, wenn man Phosphorcalcium mit Wasser von 60° zersetzt und das hierbei entwickelte Gasgemisch durch eine U-förmige

Kondensationsröhre [1]) leitet, welche auf 0° abgekühlt ist. Es entweicht dann der beigemischte, gasförmige Phosphorwasserstoff, während sich das Phosphordihydrür in der kalten Röhre verdichtet [2]). Es stellt eine farblose, stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche, ölähnliche Flüssigkeit dar, welche bei — 20° noch nicht erstarrt, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur stark verflüchtigt, bei 30 bis 40° siedet und an der Luft sich sofort entzündet. Ebenso werden brennbare Gase, wie Phosphortrihydrür (PH_3), Grubengas (CH_4), Wasserstoff (H) etc. schon durch geringe Beimengungen von flüssigem Phosphorwasserstoff selbstentzündlich [3]).

Durch die Einwirkung vieler Substanzen, wie auch durch das Sonnenlicht, wird der flüssige Phosphorwasserstoff (P_2H_4) in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff zerlegt [4]).

Der flüssige Phosphorwasserstoff (P_2H_4) wurde von *Paul Thénard* im Jahre 1845 entdeckt und hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 1803. Es liefern 30 bis 40 Gramm frisch bereitetes Phosphorcalcium ca. 2 Gramm flüssigen Phosphorwasserstoff.

Erkl. 1804. Die Wirkung vieler Substanzen, durch Berührung den Zerfall des flüssigen und selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff in gasförmigen und festen zu veranlassen, nennt man auch Kontaktwirkung, siehe Erkl. 477. Einen ganz ähnlichen Einfluss übt aber auch ganz besonders die Chlorwasserstoffsäure auf das Phosphordihydrür aus. So genügt 1 cbc Chlorwasserstoffgas, um jede beliebige Menge flüssigen, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff zu zersetzen. Man erhält deshalb auch kein selbstentzündliches (Dampf von flüssigem Phosphorwasserstoff enthaltendes) Phosphorwasserstoffgas, wenn man Phosphorwasserstoff durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Ebenso scheidet sich augenblicklich fester Phosphorwasserstoff aus und das Gas ist nicht mehr selbstentzündlich, wenn man eine kleine Menge mit Kohlendioxyd vermischte Luft in selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas treten lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1448.
[2]) „ „ 1803.
[3]) „ „ 1799.
[4]) „ „ 1804.

Frage 680. Wie kann man experimentell zeigen, dass Phosphorwasserstoffgas, welches eine geringe Menge von flüssigem Phosphorwasserstoff enthält, sich bei der Berührung mit Luft entzündet?

Antwort. Bei der Einwirkung von wässeriger Natriumhydroxydlösung auf Phosphor entsteht ausser Phosphorwasserstoffgas (PH_3) auch etwas flüssiger Phosphorwasserstoff (P_2H_4). Man kann daher die Selbstentzündung von phosphordihydrürhaltigem Phosphorwasserstoffgas wie folgt experimentell zeigen:

Experiment 320. Man fülle einen kleinen Kolben mit einigen Stücken Phosphor und konzentrierter Natronlauge bis fast zum Hals, siehe Figur 346, erwärme auf dem Sandbad, setze bei Beginn der Gasentwickelung den Kork mit Entbindungsröhre auf, die mit nach oben gekehrter Oeffnung in einem Glasgefäss unter warmem Wasser [1]) mündet. Die entweichenden Gasblasen entzünden sich dann bei Berührung mit der

[1]) Siehe Erkl. 1805.

Erkl. 1805. Der Kolben muss bei dem Experiment 320 deshalb bis zum Hals gefüllt werden, damit so wenig als möglich Luft in dem Apparat enthalten ist; andernfalls würde im Innern des Kolbens Explosion stattfinden. — Das Wasser, unter welchem die Gasableitungsröhre mündet, muss warm sein, damit mitübergerissener Phosphor die Röhre nicht verstopft.

Figur 346.



Erkl. 1806. Durch die Salzsäure wird der flüssige Phosphorwasserstoff in gasförmigen und festen zerlegt, während er durch die Kältemischung verdichtet wird.

Luft unter Bildung eines weissen Rauches von Phosphorsäure, welcher in Form eines sich erweiternden Ringes in die Höhe steigt.

Entfernt man den flüssigen Phosphorwasserstoff aus dem Gasgemisch, indem man dasselbe vor dem Austritt in die Luft durch eine mit Chlorwasserstoffsäure gefüllte Waschflasche oder eine in einer Kältemischung stehende U-Röhre leitet[1]), so entweicht nur Phosphorwasserstoffgas (PH_3) und eine Selbstentzündung findet nicht mehr statt.

[1]) Siehe die Erkl. 1806 und 669.

3). Ueber den festen oder starren Phosphorwasserstoff im allgemeinen.

Formel = P_4H_2. Molekulargewicht = 126.

Frage 681. Was kann man von dem festen Phosphorwasserstoff hervorheben?

Antwort. Der feste oder starre Phosphorwasserstoff (P_4H_2) entsteht in reichlicher Menge, wenn Phosphorcalcium unter Abschluss der Luft mit erwärmter, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure behandelt oder Phosphordijodür mit heissem Wasser zersetzt wird[1]).

Bringt man nach und nach kleine Portionen von Phosphordijodür in heisses Wasser, so scheiden sich unter Entwickelung von nichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas (PH_3) gelbe Flocken von festem Phosphorwasserstoff aus, welche auf einem Filter gewaschen und dann bei 100° getrocknet werden können.

Er bildet, frisch bereitet, ein amorphes, zeisiggelbes[2]) Pulver, welches am Licht orangegelb wird und geschmacklos ist, in der Regel aber schwach nach Phosphor riecht.

Der starre Phosphorwasserstoff lässt sich unzersetzt bis auf 150° erwärmen,

[1]) Siehe Erkl. 1807.
[2]) „ „ 1808.

Erkl. 1807. Das Phosphordijodür löst sich in kaltem Wasser klar auf. Beim Stehen oder schneller beim Erwärmen zersetzt sich diese Lösung unter Ausscheidung von festem Phosphorwasserstoff. Diese von *Rüdorff* angegebene Reaktion vollzieht sich aber besonders rasch und man erhält von dem angewandten Phosphordijodür 2 bis 2,3% an festem Phosphorwasserstoff, wenn man das Phosphordijodür direkt in heisses Wasser einträgt:

$$20\,PJ_2 + 45\,H_2O = P_4H_2 + 2\,PH_3 +$$

Phosphordijodür, Wasser, Fester Phosphorwasserstoff, Gasförmiger Phosphorwasserstoff

$$3\,H_3PO_4 + 11\,H_3PO_3 + 40\,HJ$$

Phosphorsäure (gewöhnliche), Phosphorige Säure, Jodwasserstoff

Erkl. 1808. Wird der feste Phosphorwasserstoff durch Zersetzen von Phosphorcalcium mittels Chlorwasserstoffsäure dargestellt, so erscheint er als ein graugrünliches Pulver.

entzündet sich aber bei 200° und durch den Schlag mit einem Hammer[1]). In trockner Luft bleibt er unverändert, zersetzt sich aber in feuchter allmählich, jedoch rascher im Sonnenlicht unter Ausscheidung von freiem Wasserstoff und Oxydation des Phosphors.

Der feste oder starre Phosphorwasserstoff, welcher nur ein wissenschaftliches Interesse hat, wurde 1832 von *H. Rose* zuerst bemerkt und dann von *Magnus* und *Leverrier* näher untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 1809.

Erkl. 1809. Wird der starre Phosphorwasserstoff in einer Kohlendioxydgasatmosphäre erhitzt, so zerfällt er oberhalb 175° in seine Elemente. — Mit chlorsaurem Kalium, Silber- oder Quecksilberoxyd und oft selbst mit Kupferoxyd vermischt, explodiert der feste Phosphorwasserstoff heftig beim Schlagen oder Erwärmen.

43). Ueber die Phosphoniumverbindungen.

Frage 682. Was ist über die Phosphoniumverbindungen im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Phosphorwasserstoffgas oder Phosphin (PH_3) vereinigt sich mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff zu salzartigen, leicht zersetzbaren und dem Chlorammonium ähnlichen Körpern, den sog. Phosphoniumverbindungen [1]), von welchen folgende drei bekannt sind:

1). das Phosphoniumchlorid $= PH_4Cl$
2). das Phosphoniumbromid $= PH_4Br$
3). das Phosphoniumjodid $= PH_4J$.

[1]) Siehe Erkl. 1810.

Erkl. 1810. Die Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs nennt man Ammoniumverbindungen, indem man in denselben die Ammonium genannte Gruppe NH_4 (mit dem Verhalten eines Metalles) annimmt. Wegen der Verwandtschaft mit diesen Verbindungen hat man die, sich vom fünfwertigen Phosphor ableitenden, ähnlich zusammengesetzten Substanzen **Phosphoniumverbindungen** genannt, indem man in ihnen die Phosphonium genannte Gruppe PH_4 in Verbindung mit andern Elementen oder Gruppen annimmt.

Besonders deutlich tritt die Verwandtschaft der beiden Elemente in ihren organischen Verbindungen hervor, z. B.:

$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ und $P\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ $N\begin{cases}-C_2H_5\\-C_2H_5\\-C_2H_5\\-C_2H_5\\-OH\end{cases}$ $P\begin{cases}-C_2H_5\\-C_2H_5\\-C_2H_5\\-C_2H_5\\-OH\end{cases}$

Triäthylamin, Triäthylphosphin, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Tetraäthylphosphoniumhydroxyd

1). Ueber das Phosphoniumchlorid im allgemeinen.

Formel $= PH_4Cl$. Molekulargewicht $= 70$.

Frage 683. Was ist von dem Phosphoniumchlorid zu erwähnen?

Antwort. Das Phosphoniumchlorid, dessen Darstellung schon von *Rose* und *Bineau* vergeblich versucht worden war, entsteht nach *Ogier* wenn ein Gemisch

von gleichen Volumen trockenem Chlorwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas bei 14° einem Drucke von 20 Atmosphären ausgesetzt wird.

Es bildet schöne Kristalle, schmilzt bei 20°, ist höchst unbeständig, zerfällt bei gelinder Wärme in seine Elemente und wird von Wasser unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt [1]).

Erkl. 1811. Das Phosphoniumchlorid oder Phosphoniumchlorür, welches von den Phosphoniumverbindungen die unbeständigste ist, wurde seiner leichten Zersetzbarkeit halber bis jetzt auch noch wenig untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 1811.

2). Ueber das Phosphoniumbromid im allgemeinen.

Formel = PH_4Br. Molekulargewicht = 115.

Frage 684. Was ist von dem Phosphoniumbromid bemerkenswert?

Antwort. Das Phosphoniumbromid [1]), welches von *Serullas* durch direkte Vereinigung von trockenem Bromwasserstoff- mit Phosphorwasserstoffgas dargestellt wurde, wird nach *Ogier* erhalten, wenn man Phosphorwasserstoffgas in eine kalt gesättigte Lösung von Bromwasserstoff leitet, das ausgeschiedene Phosphoniumbromid durch Filtrieren trennt, zwischen Fliesspapier abpresst und dann in einer zugeschmolzenen Röhre sublimiert, indem man dieselbe einseitig erwärmt.

Das Phosphoniumbromid (PH_4Br) stellt farblose, durchscheinende Würfel dar. Es ist sehr hygroskopisch, schmilzt leicht und siedet bei 30° unter Dissociation in Phosphortrihydrür und Bromwasserstoffgas. Von Wasser wird es unter heftigem Aufkochen in Phosphorwasserstoffgas und Bromwasserstoffsäure zersetzt [2]).

Erkl. 1812. Das Phosphoniumbromid wird auch noch: „Phosphoniumbromür“ und „Bromphosphonium“ genannt. Es hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

Erkl. 1813. Das Phosphoniumbromid zerfällt bei der Berührung mit Wasser entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Phosphoniumbromid}}{PH_4Br} = \underset{\text{Phosphorwasserstoffgas}}{PH_3} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{HBr}$$

[1]) Siehe Erkl. 1812.
[2]) „ „ 1813.

3). Ueber das Phosphoniumjodid im allgemeinen.

Formel = PH_4J. Molekulargewicht = 162.

Frage 685. Was ist über das Phosphoniumjodid zu erwähnen?

Antwort. Wird Phosphorwasserstoffgas oder Phosphin mit trocknem Jodwasserstoff zusammengebracht, so ver-

einigen sich diese beiden Verbindungen zu Phosphoniumjodid [1]):

$$PH_3 + HJ = PH_4J$$

Phosphorwasserstoffgas — Jodwasserstoff — Phosphoniumjodid

Das Phosphoniumjodid oder Jodphosphonium bildet sich unter anderm aber auch, wenn eine Mischung von Jodphosphor mit Phosphor durch wenig Wasser zersetzt wird:

$$(5P_2J_4 + 26P) + 48H_2O = 20PH_4J + 16HPO_3$$

Jodphosphor — Phosphor — Wasser — Phosphoniumjodid — Metaphosphorsäure

Es lässt sich daher das Jodphosphonium sehr leicht nach folgender Methode darstellen:

In einer Retorte werden 10 Teile Phosphor im gleichen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Abkühlung langsam 17 Teile Jod zugegeben. Das entstandene Phosphorjodür wird hierauf von Schwefelkohlenstoff durch Destillation und Durchleiten von Kohlensäuregas vollständig befreit und dann langsam und vorsichtig mit 6 Teilen Wasser zersetzt [2]). Nach beendigter Reaktion wird das entstandene Phosphoniumjodid durch Erhitzen aus der Retorte in eine vorgelegte weite Röhre sublimiert [3]).

Es stellt glänzende, farblose, würfelähnliche Kristalle dar, welche an der Luft rauchen, sich bei 80° vollständig verflüchtigen und durch Wasser, unter Bildung von sehr reinem Phosphorwasserstoffgas, zersetzt werden:

$$PH_4J = PH_3 + HJ$$

Phosphoniumjodid — Phosphorwasserstoffgas — Jodwasserstoff

Das Phosphoniumjodid (PH_4J), welches zuerst von *Houton Labillardière* und *Gay-Lussac* beobachtet und dann von *Serullas* und *H. Rose* näher untersucht wurde, ist eins der kräftigsten Reduktionsmittel und findet besonders in der organischen Chemie vielfach Anwendung.

[1]) Siehe Erkl. 1814
[2]) „ „ 1815.
[3]) „ „ 1816.

Erkl. 1814. Das Phosphoniumjodid bildet sich ferner, wenn Phosphorwasserstoffgas in eine konzentrierte wässerige Lösung von Jodwasserstoff oder über Jodkristalle geleitet wird:

$$5J_2 + 8PH_3 = 2PJ_2 + 6PH_4J$$

Jod — Phosphorwasserstoffgas — Jodphosphor — Phosphoniumjodid

Auch durch Erhitzen von Jodwasserstoffsäure mit amorphem Phosphor auf 160° wird nach *Oppenheim* Phosphoniumjodid gebildet.

Erkl. 1815. Die Reaktion verläuft nach *A. W. von Hoffmann* entsprechend der Gleichung:

$$13P + 9J + 21H_2O = 3H_4P_2O_7 + 7PH_4J + 2HJ$$

Phosphor — Jod — Wasser — Pyrophosphorsäure — Phosphoniumjodid — Jodwasserstoff

Erkl. 1816. Zur Darstellung des Phosphoniumjodids im grossen empfiehlt *v. Hoffmann* folgende Gewichtsverhältnisse: Phosphor 400 g, trocknes Jod 680 g und Wasser 240 g und die Anwendung einer Retorte von 1 Liter Inhalt. Sehr wichtig ist auch, anfangs nur gelinde zu erwärmen und das Wasser aus einem Tropftrichter recht langsam einfliessen zu lassen. Die Ausbeute beträgt dann ca. 370 g.

44). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen, die sog. Phosphorhaloide.

Frage 686. Was ist über die Verbindbarkeit des Phosphors mit den Halogenen im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Der Phosphor verbindet sich mit den Halogenen direkt und unter heftiger Reaktion, so dass sich die Wärmeentwickelung sehr häufig bis zur Feuererscheinung steigert.

Mit Chlor, Brom und Jod bildet der Phosphor je 2 Verbindungen, von welchen die des Chlors der Tri- und Pentavalenz des Phosphors vollkommen entsprechen, während derselbe mit Fluor bis jetzt nur in einem Verhältnis vereinigt werden konnte[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1817.

Erkl. 1817. Die bis jetzt bekannten Phosphorhaloide sind:

a). Chlorverbindungen des Phosphors:
1). Phosphortrichlorid . . = PCl_3
2). Phosphorpentachlorid = PCl_5

b). Bromverbindungen des Phosphors:
1). Phosphortribromid . . = PBr_3
2). Phosphorpentabromid = PBr_5

c). Jodverbindungen des Phosphors:
1). Phosphordijodid . . . = P_2J_4
2). Phosphortrijodid . . . = PJ_3

d). Fluorverbindungen des Phosphors:
1). Phosphortrifluorid . . = PFl_3
2). Phosphorpentafluorid = PFl_5

e). Gemischte Halogenverbindungen des Phosphors.

---

a). Ueber die Chlorverbindungen des Phosphors.

1). Ueber das Phosphortrichlorid im allgemeinen.

Formel = PCl_3. Molekulargewicht = 137,5.

Frage 687. Wie wird das Phosphortrichlorid erhalten?

Antwort. Wirkt Chlor auf überschüssigen, erwärmten Phosphor, so findet eine Vereinigung beider Elemente zu Phosphortrichlorid[1]) statt:

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$$

Phosphor Chlor Phosphortrichlorid

Das Phosphortrichlorid wird daher erhalten, wenn man, wie folgender Versuch zeigt, trockenes Chlorgas über geschmolzenen Phosphor leitet und die dabei gebildeten Dämpfe sich in einer gekühlten Vorlage kondensieren lässt:

Experiment 321. Man bringe in die Retorte R, siehe Figur 347, welche mit der durch fliessendes Wasser gekühlten Vorlage V verbunden ist, etwas Sand, und leite dann, zur Verdrängung der atmosphärischen Luft und Feuchtigkeit, aus einem bei n verbundenen Entwickler einen Strom Kohlensäuregas durch den Apparat, welches durch die Schwefelsäure in der Waschflasche S

[1]) Siehe Erkl. 1818.

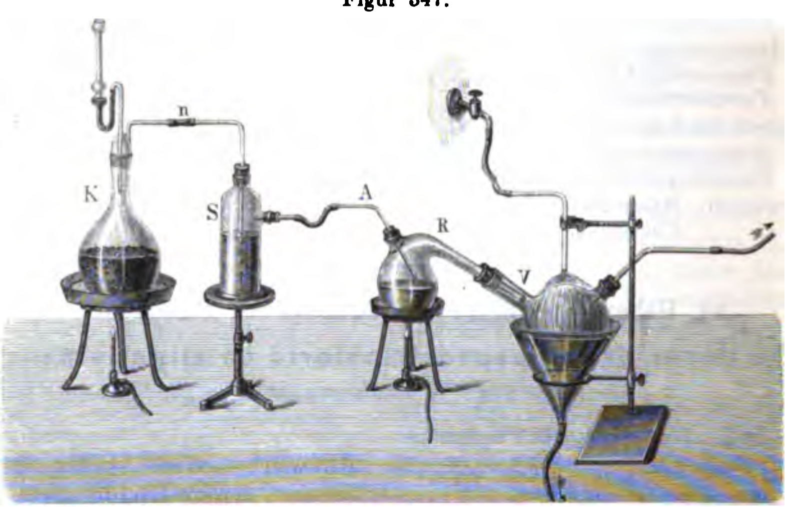
Erkl. 1818. Das Phosphortrichlorid (PCl_3) führt unter andern auch noch die Namen: „Phosphorchlorür", „Dreifach-Chlorphosphor" und „Phosphortrichlorür".

Erkl. 1819. Bei der Darstellung von Phosphortrichlorid (PCl_3) ist es besonders wesentlich, dass nicht Chlor, sondern Phosphordampf vorwaltet, indem sich sonst Phosphorpentachlorid bildet. Zur bequemeren Regulierung der Chlorzufuhr empfiehlt es sich daher, zwischen den Chlorentwickler K und die Trockenflasche S bei n (siehe Figur 347) eine T-Röhre einzuschalten, siehe Erkl. 999 und Figur 218, und dann wie bei dem Experiment 174 gezeigt ist, durch Stellung der Hahne h und h[1] die Chlorzufuhr richtig zu bemessen. Letzteres, bezw. das Vorherrschen von Phosphordampf, erkennt man nun leicht daran, dass nicht mehr der Phosphor im Chlor, sondern das aus der Zuleitungsröhre entweichende Chlorgas im Phosphordampf brennt, sich also innerhalb der Retorte und an der Mündung der Gasleitungsröhre eine grünlich, fahle Flamme zeigt.

Erkl. 1820. Zur Vermeidung der Bildung von Phosphorpentachlorid muss die Zuleitung von Chlor, bezw. die ganze Operation unterbrochen werden, bevor aller Phosphor in der Retorte R verdampft ist. — Auch achte man darauf, je nachdem sich oben in der Retorte R eine undurchsichtige, rote Schicht, oder eine gelbe Kruste zeigt, die Zuleitungsröhre A mehr heraus oder hinein zu schieben. Im ersteren Falle verdampft infolge der Wärmeentwickelung zu viel und im zweiten Falle zu wenig Phosphor im Verhältnis zum Chlor, so dass das einemal unverbundener Phosphor ansublimiert und das anderemal Phosphorpentachlorid gebildet wird.

gut getrocknet ist. Hierauf wirft man schnell mehrere Stücke gut abgetrockneten Phosphor in die Retorte R, indem man den Tubulus derselben öffnet und sofort wieder schliesst, ersetzt bei n den Kohlensäuregasentwickler mit dem bereits in Gang gesetzten Chlorapparat K und erwärmt das Sandbad unter R so stark, dass Phosphor verdampft[1]. Es entzündet sich dann das Chlor im Phosphordampf und verbrennt mit grünlich fahler Flamme zu Phosphortrichloriddampf[2]. Letzterer kondensiert sich grösstenteils in der kühlgehaltenen Vorlage V zu einer farblosen Flüssigkeit[3]), während der nicht verdichtete Teil derselben, sowie Phosphoroxychloriddämpfe und andere Nebenprodukte in einen Abzug entweichen[4]).


Figur 347.



Erkl. 1821. Das in der Vorlage verdichtete Phosphortrichlorid enthält trotz aller Vorsicht bei der Chlorzufuhr, stets etwas Phosphorpentachlorid. Um letzteres in Phosphortrichlorid überzuführen, setze man der erhaltenen Flüssigkeit etwas Phosphor zu, stelle sie einige Tage warm und rektifiziere sie dann aus einer Retorte auf dem Wasserbad:

$$\underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{6\,PCl_5} + \underset{\text{Phosphor}}{P_4} = \underset{\text{Phosphortrichlorid}}{10\,PCl_3}$$

Erkl. 1822. Da die von Phosphortri-, Penta- und Oxychlorid ausgestossenen Dämpfe auf die Atmungsorgane äusserst schädlich wirken, so lasse man es bei Ausführung des Experiments 321 nicht an Vorsicht fehlen.

[1]) Siehe Erkl. 1819.
[2]) " " 1820.
[3]) " " 1821.
[4]) " " 1822.

Frage 688. Was ist über die Eigenschaften des Phosphortrichlorids im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Das Phosphortrichlorid (PCl_3) bildet eine farblose, dünne und stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,616 spezif. Gewicht bei 0°.

Es siedet zwischen 76 und 79°, lässt

sich unzersetzt destillieren, löst Phosphor in grosser Menge und mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform und Aether in jedem Verhältnis, wird aber vom Alkohol zersetzt[1]).

Mit Wasser zerfällt das Phosphortrichlorid unter heftiger Reaktion in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure, raucht daher auch an feuchter Luft sehr stark:

$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$$

Phosphortrichlorid Wasser Chlorwasserstoff Phosphorige Säure

und vereinigt sich mit Chlor direkt und sehr leicht zu Phosphorpentachlorid[2]):

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Phosphortrichlorid Chlor Phosphorpentachlorid

[1]) Siehe Erkl. 1823.
[2]) „ „ 1824.

Erkl. 1823. Wirkt Alkohol auf überschüssiges Phosphortrichlorid, so entsteht Aethoxylphosphorchlorür: $PCl_2(OC_2H_5)$, d. i. ein Phosphorchlorür, in welchem ein Atom Chlor durch das einwertige Radikal (Alkoholrest): OC_2H_5 = Aethoxyl ersetzt oder substituiert ist:

$$PCl_3 + HOC_2H_5 = PCl_2(OC_2H_5) + HCl$$

Phosphortrichlorid Alkohol Aethoxylphosphorchlorür Chlorwasserstoff

Erkl. 1824. Das Phosphortrichlorid (PCl_3) findet keine nennenswerte technische Verwertung und hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

2). Ueber das Phosphorpentachlorid im allgemeinen.

Formel = PCl_5. Molekulargewicht = 208.

Frage 689. Wie lässt sich das Phosphorpentachlorid darstellen?

Antwort. Wirkt längere Zeit Chlor im Ueberschuss auf Phosphor, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung Phosphorpentachlorid[1]):

$$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$

Phosphor Chlor Phosphorpentachlorid

Das Phosphorpentachlorid lässt sich daher auch sehr leicht darstellen, indem man, wie in folgendem Versuch gezeigt ist, Phosphortrichlorid einfach mit trockenem Chlorgas vollständig sättigt[2]):

Experiment 322. Man giesse etwas Phosphortrichlorid in ein kleines Glaskölbchen, verschliesse dasselbe mit einem Kautschuckstopfen, durch dessen Durchbohrungen zwei Leitungsröhren geschoben sind, von welchen die eine oben mit einem Chlorapparat verbunden ist und unten bis zur Füllung reicht aber nicht eintaucht und die andere im Kolben unter dem Stopfen mündet und oben nach einem Abzug führt. Lässt man dann durch den Glaskolben einen leb-

[1]) Siehe Erkl. 1825.
[2]) „ „ 1826.

Erkl. 1825. Das Phosphorpentachlorid (PCl_5) führt auch noch die Bezeichnungen: „Fünffach-Chlorphosphor"; „Phosphorpentachlorür"; „Phosphorsuperchlorid" und kurz: „Phosphorchlorid".

Erkl. 1826. Nach *Brodie* und *Carius* kann man auch das Phosphorpentachlorid direkt aus Phosphor darstellen, indem man durch eine gut gekühlte Lösung von 1 Teil Phosphor in 6 Teilen Schwefelkohlenstoff, trockenes Chlor leitet. Es scheidet sich dann das Phosphorpentachlorid in dem Masse, als es entsteht, in Kristallen aus. Da aber das so erhaltene Präparat, besonders bei starker Abkühlung, sehr oft freien Phosphor enthält, so ist seine Aufbewahrung nicht ganz ungefährlich. Es kann nämlich schon bei geringer Temperaturerhöhung eine Einwirkung des freien Phosphors auf das Phosphorpentachlorid eintreten und dann durch die dabei entwickelte Wärme das sich bildende Phosphortrichlorid in Dampf verwandelt werden, was Veranlassung zu einer heftigen Explosion geben könnte:

$$3PCl_5 + P_2 = 5PCl_3$$

Phosphorpentachlorid Phosphor Phosphortrichlorid

haften Strom von trockenem Chlorgas gehen, so wird dasselbe von dem Phosphortrichlorid (PCl_3) begierig und unter merklicher Wärmeentwickelung absorbiert und die Flüssigkeit erstarrt zu festem, trockenem, blassgelbem Phosphorpentachlorid (PCl_5).

Frage 690. Welche Eigenschaften charakterisieren hauptsächlich das Phosphorpentachlorid?

Antwort. Das Phosphorpentachlorid (PCl_5) bildet eine blassgelbe bis weisse, kristallinische Masse oder rhombische Tafeln von stechendem Geruch, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, sublimiert bei 100° ohne zu schmelzen unter teilweisem Zerfall in Chlor und Phosphortrichlorid, schmilzt in verschlossener Röhre bei 148° [1]), um bei 160 bis 165° zu sieden, dissociiert sich aber bei 300° vollständig.

Mit wenig Wasser zersetzt sich das Phosphorpentachlorid unter heftiger Reaktion zu Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff, raucht daher an der Luft stark, während es mit viel Wasser Chlorwasserstoff und Phosphorsäure bildet:

$$PCl_5 + H_2O = PCl_3O + 2HCl$$

Phosphorpentachlorid, Wasser, Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

Phosphorpentachlorid, Wasser, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff

Es bildet mit den Chloriden vieler Metalle und einiger Metalloide, wie Eisenchlorid, Platinchlorid, Jodmonochlorid, Selentetrajodid etc. kristallinische, durch Wasser zersetzbare Doppelverbindungen.

Das Phosphorpentachlorid hat insbesondere eine sehr grosse Neigung 2 Atome Chlor gegen 1 Atom Sauerstoff auszutauschen. Es gehört daher das Phosphorpentachlorid zu den wichtigsten und meist gebrauchten Einwirkungsmitteln (Agentien) der Chemie, ohne welches sich viele Chlorsubstitutionsprodukte kaum oder nur schwierig würden gewinnen lassen [2]).

Entdeckt wurde das Phosphorpentachlorid 1810 von *H. Davy* und analysiert 1816 von *Dulong*.

Erkl. 1827. Wird Phosphorpentachlorid durch Erhitzen in zugeschmolzener Glasröhre auf 148° unter erhöhtem Drucke seiner eigenen Dämpfe zum Schmelzen gebracht, so erstarrt es beim allmählichen Wiedererkalten in grossen, durchsichtigen Prismen.

Erkl. 1828. Organische Verbindungen, welche die Aldehydgruppe: $-C{<}^{O}_{H}$, die Ketongruppe: $=C=O$ und die Hydroxylgruppe: $\equiv C-OH$ enthalten, werden durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in halogenhaltige Verbindungen übergeführt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CO + PCl_5 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CCl_2 + POCl_3$$

Dimethylketon oder Aceton, Phosphorpentachlorid, Dichlorpropan, Phosphoroxychlorid

$$CH_3CO.OH + PCl_5 = CH_3COCl + PCl_3O + HCl$$

Essigsäure, Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid, Salzsäure

$$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + PCl_3O + HCl$$

Phenol oder Carbolsäure, Phosphorpentachlorid, Chlorbenzol, Phosphoroxychlorid, Salzsäure

Mit anorganischen Verbindungen setzt sich das Phosphorpentachlorid, ähnlich wie mit wenig Wasser, um. Bei den Oxyden wird 1 Atom Sauerstoff durch 2 Chloratome ersetzt, während bei den Hydroxyden der Sauerstoff eines Hydroxyls (OH) an Stelle zweier Chloratome tritt, von welchen wiederum eines das Hydroxyl ersetzt und das andere mit dem Hydroxylwasserstoff Chlorwasserstoff bildet:

$$PCl_3\text{-}Cl_2 + S\text{-}O\text{-}O = PCl_3O + SOCl_2$$

Phosphorpentachlorid, Schwefeldioxyd, Phosphoroxychlorid, Thionyldichlorür

$$PCl_3{}^{Cl}_{Cl} + SO_2{}^{OH}_{OH} = SO_2{}^{OH}_{Cl} + PCl_3O + HCl$$

Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff

Aber auch auf Schwefelwasserstoff und Verbindungen, welche statt OH die Gruppe SH enthalten, wirkt das Phosphorpentachlorid in ähnlicher Weise ein:

---

[1]) Siehe Erkl. 1827.
[2]) „ „ 1828.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauern** den Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

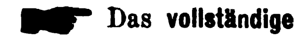
4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

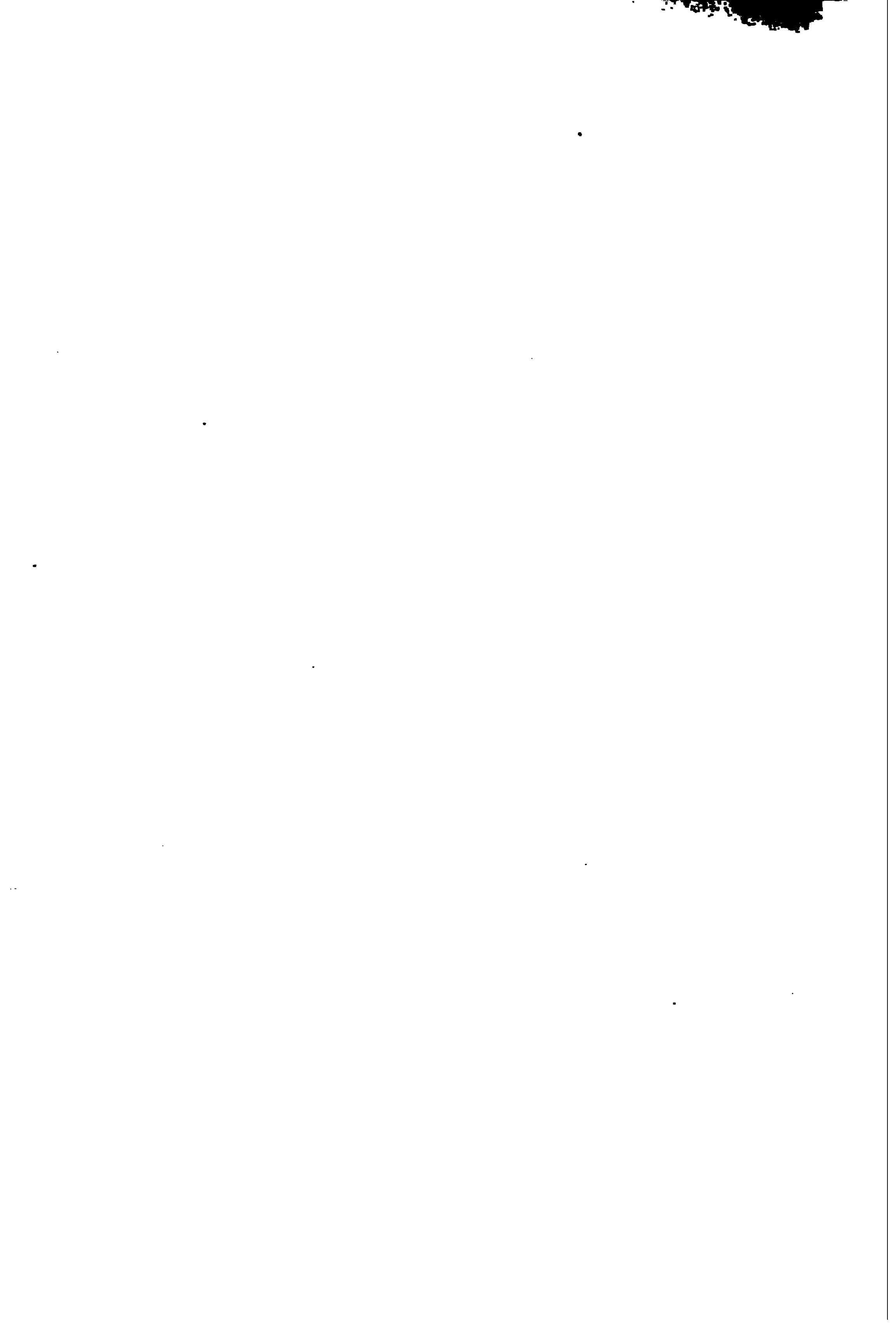


Inhaltsverzeichnis
der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



574. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 564. — Seite 673—688
Mit 1 Figur.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.**
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 564. — Seite 673—688. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite **steht**, **erscheint monatlich in 3—4 Heften** zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten etc.**, so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) **des** Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den **Schulunterricht** benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die **Hand** des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

$$PCl_5 + H_2S = PCl_3S + 2HCl$$

Phosphor-pentachlorid, Schwefel-wasserstoff, Phosphor-sulfochlorid, Chlor-wasserstoff

Ebenso vermag es unter Umständen wie freies Chlor zu wirken:

$$PCl_5 + J_2 = 2JCl + PCl_3$$

Phosphorpenta-chlorid, Jod, Jodmono-chlorid, Phosphor-trichlorid

---

b). Ueber die Bromverbindungen des Phosphors.

Anmerkung 20. Die Verbindung von Phosphor mit Brom erfolgt mit solcher Energie, dass die Wärmeentwickelung oft bis zur Funkenerscheinung und Explosion gesteigert wird. Man muss daher bei der Darstellung der Bromverbindungen des Phosphors sehr vorsichtig verfahren.

1). Ueber das Phosphortribromid im allgemeinen.

Formel = PBr_3. Molekulargewicht = 270.

Frage 691. Was ist von dem Phosphortribromid anzuführen?

Antwort. Ein Atom oder 31 Gewichtsteile Phosphor und 3 Atome oder 239 Gewichtsteile Brom vereinigen sich direkt und unter heftiger Reaktion miteinander zu einem Molekul oder 270 Gewichtsteilen Phosphortribromid [1]):

$$P + Br_3 = PBr_3$$

Phosphor, Brom, Phosphortribromid

Gefahrlos und sehr leicht lässt sich aber das Phosphortribromid erhalten, indem man zu einer kühl gehaltenen Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff allmählich ein Gemisch des letzteren mit der entsprechenden Menge von Brom bringt, hierauf das Lösungsmittel auf dem Wasserbad wieder abdestilliert und dann die zurückbleibende Flüssigkeit rektifiziert [2]).

Das Phosphortribromid (PBr_3) bildet eine farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche und an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 0° ein spezif. Gewicht von 2,925 hat, bei 175° siedet und chemisch sich genau wie Phosphortrichlorid verhält [3]).

Erkl. 1829. Das Phosphortribromid führt unter andern auch die Bezeichnungen: „Dreifach-Bromphosphor“, „Phosphorbromür“ und „Phosphortribromür“.

Erkl. 1830. Das nur wissenschaftlich interessante Phosphortribromid lässt sich gefahrlos auch durch langsame Einwirkung von Brom auf roten, amorphen Phosphor darstellen.

Erkl. 1831. Mit Wasser setzt sich das Phosphortribromid analog dem Phosphortrichlorid, dem es auch im Geruche vollkommen ähnlich ist, in Bromwasserstoff und phosphorige Säure um:

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3$$

Phosphor-tribromid, Wasser, Brom-wasserstoff, Phosphorige Säure

[1]) Siehe Erkl. 1829.
[2]) „ „ 1830.
[3]) „ „ 1831.

2). Ueber das Phosphorpentabromid im allgemeinen.

Formel = PBr_5. Molekulargewicht = 431.

Frage 692. Was ist vom Phosphorpentabromid zu erwähnen?

Antwort. Wird einem Molekul (oder 271 Gewichtsteilen) Phosphortribromid noch ein Molekul (oder 160 Gewichtsteile) Brom zugesetzt, so entsteht Phosphorpentabromid [1]:

$$\underset{\text{Phosphortribromid}}{PBr_3} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} = \underset{\text{Phosphorpentabromid}}{PBr_5}$$

Das Phosphorpentabromid [2]) bildet eine feste, gelbe, kristallinische Masse, welche beim Erwärmen zu einer roten Flüssigkeit schmilzt, aus der beim Erkalten rhombische Kristalle entstehen.

Bei stärkerem Erhitzen sublimiert das Phosphorpentabromid in Form roter und sich zu Nadeln [3]) verdichtender Dämpfe.

Es verhält sich ganz ähnlich wie Phosphorpentachlorid [4]), dissociiert sich bei 100° in Phosphortribromid und Brom, aus welchen sich aber beim Erkalten wieder Phosphorpentabromid zurückbildet.

Das Phosphorpentabromid wird, wie das Phosphorpentachlorid, hauptsächlich in der organischen Chemie angewendet.

[1]) Siehe Erkl. 1832.
[2]) „ „ 1833.
[3]) „ „ 1834.
[4]) „ „ 1835.

Erkl. 1832. Bei der Darstellung von Phosphorpentabromid aus Phosphortribromid empfiehlt es sich, das Brom im Ueberschuss zuzusetzen, die entstandene feste Masse mit einem Glasstabe gehörig durchzuarbeiten und dieselbe dann zur Entfernung des überschüssigen Broms, im Kohlensäuregasstrom gelinde zu erwärmen.

Erkl. 1833. Das Phosphorpentabromid wird auch noch: „Fünffach-Bromphosphor“, „Phosphorpentabromür“, „Phosphorbromid“ und „Phosphorsuperbromid“ genannt.

Erkl. 1834. Bei der Sublimation des Phosphorpentabromids verdichtet sich der Dampf bei langsamer Abkühlung in gelben, und bei schneller in roten Kristallnadeln. Letztere werden aber beim Reiben ebenfalls gelb.

Erkl. 1835. Das Phosphorpentabromid zersetzt sich mit Wasser entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Phosphorpentabromid}}{PBr_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Phosphoroxybromid}}{PBr_3O} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{2HBr}$$

$$\underset{\text{Phosphorpentabromid}}{PBr_5} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{5HBr}$$

c). Ueber die Jodverbindungen des Phosphors.

1). Ueber das Phosphordijodid im allgemeinen.

Formel = P_2J_4. Molekulargewicht = 568.

Frage 693. Was ist von dem Phosphordijodid bemerkenswert?

Antwort. Jod und Phosphor vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaktion miteinander. Wirken 4 Atome oder 508 Gewichtsteile Jod auf 2 Atome oder 62 Gewichtsteile Phosphor, so entsteht ein Molekul oder 570 Gewichtsteile Phosphordijodid [1]):

$$\underset{\text{Phosphor}}{P_2} + \underset{\text{Jod}}{2J_2} = \underset{\text{Phosphordijodid}}{P_2J_4}$$

[1]) Siehe Erkl. 1836.

Erkl. 1836. Das Phosphordijodid (P_2J_4) führt noch die Namen: „Zweifach-Jodphosphor“, „Phosphorjodür“, „Phosphordijodür“ und „Phosphorbisjodid“.

Das Phosphordijodid lässt sich daher sehr leicht erhalten, indem man 3,1 g Phosphor und 25,4 g Jod in ca. 85 cbc Schwefelkohlenstoff löst und hierauf die rotbraune Flüssigkeit durch Schnee oder Eis abkühlt. Es füllt sich dann das Gefäss schon nach einigen Stunden mit hellorangeroten Kristallnadeln von Phosphordijodid [1]).

Das Phosphordijodid (P_2J_4) kristallisiert in flachen Prismen, schmilzt bei 110° zu einer hellroten Flüssigkeit und wird durch kaltes Wasser [2]) allmählich unter Abscheidung von rotem Phosphor in Jodwasserstoff und phosphorige Säure zersetzt, raucht daher an feuchter Luft.

Es wurde von *Corenwinder* zuerst dargestellt und hat nur eine wissenschaftliche Bedeutung [3]).

[1]) Siehe Erkl. 1837.
[2]) „ „ 1838.
[3]) „ Antwort der Frage 681.

Erkl. 1837. Um die Phosphordijodidkristalle von anhängendem Schwefelkohlenstoff zu befreien, erwärmt man dieselbe auf einem Wasserbade gelinde und leitet dann einen langsamen Strom trockner Luft durch die Masse.

Erkl. 1838. Die sich langsam vollziehende Zersetzung des Phosphordijodids durch kaltes Wasser wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underset{\text{Phosphordijodid}}{3P_2J_4} + \underset{\text{Wasser}}{12H_2O} = \underset{\text{Phosphor}}{P_2} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{12HJ} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{4H_3PO_3}$$

Wird die wässerige Lösung des Phosphordijodids aber erwärmt, so entsteht unter anderem fester und gasförmiger Phosphorwasserstoff (siehe die Erkl. 1807).

2). Ueber das Phosphortrijodid im allgemeinen.

Formel = PJ_3. Molekulargewicht = 412 (genauer 410,6).

Frage 694. Was ist von dem Phosphortrijodid erwähnenswert?

Antwort. Wirken 3 Atome Jod auf 1 Atom Phosphor, so entsteht 1 Molekul Phosphortrijodid [1]):

$$\underset{\text{Phosphor}}{P} + \underset{\text{Jod}}{3J} = \underset{\text{Phosphortrijodid}}{PJ_3}$$

Konzentriert man daher eine Lösung von 31 Gewichtsteilen Phosphor und 381 Gewichtsteilen Jod in Schwefelkohlenstoff durch Abdestillieren vom grössten Teile des letzteren und stellt die dunkelbraune Flüssigkeit dann in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, so scheiden sich dunkelrote, blätterige Kristalle von Phosphortrijodid aus [2]).

Das Phosphortrijodid schmilzt bei 55°, verliert dann Jod und geht in Phosphordijodid über, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und ist äusserst zerfliesslich. An feuchter Luft zersetzt sich das Phosphortrijodid augenblicklich und gibt mit Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1839.
[2]) „ „ 1840.

Erkl. 1839. Das Phosphortrijodid (PJ_3) führt noch folgende Bezeichnungen: „Phosphortrijodür“, „Dreifach-Jodphosphor“, „Phosphorjodid“, „Phosphorsuperjodid“, „Phosphorterjodid“ und „Jodphosphor“.

Erkl. 1840. Die einem Phosphorpentajodid entsprechende Verbindung = PJ_5 lässt sich wohl in Form einer Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten, aber nicht von dem letzteren trennen. Wenigstens sind bislang alle dahinzielende Versuche fehlgeschlagen, indem sich das Produkt hierbei stets in die Verbindungen PJ_2 und PJ_3 zersetzte.

unter Ausscheidung gelber Flocken Phosphorsäure und Jodwasserstoff, welche Reaktion auch einer Methode der Jodwasserstoffsäuregewinnung zu Grunde gelegt ist [1]). — Es wurde von *Corenwinder* genauer untersucht und findet nur eine indirekte Verwertung.

[1]) Siehe Antwort der Frage 402.

---

d). Ueber die Fluorverbindungen des Phosphors.

1). Ueber das Phosphortrifluorid im allgemeinen.

Formel = PFl_3. Molekulargewicht = 88.

Frage 695. Was ist von dem Phosphortrifluorid zu erwähnen?

Antwort. Lässt man Phosphortrichlorid auf Arsentrifluorid einwirken, so entweicht ein farbloses, stechend riechendes und unbeständiges Gas, welches hauptsächlich aus Phosphortrifluorid besteht:

$$AsFl_3 + PCl_3 = AsCl_3 + PFl_3$$

Arsentrifluorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid, Phosphortrifluorid

Das Phosphortrifluorid lässt sich bei Abwesenheit von Feuchtigkeit kurze Zeit unzersetzt erhalten, greift Glas an und raucht an der Luft, indem es sich mit Wasser zersetzt [1]).

Es hat kein besonderes Interesse und ist nur wenig untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 1841.

Erkl. 1841. Die Zersetzung des Phosphortrifluorids mit Wasser vollzieht sich entsprechend der Gleichung:

$$PFl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HFl$$

Phosphortrifluorid, Wasser, Phosphorige Säure, Fluorwasserstoffsäure

---

2). Ueber das Phosphorpentafluorid im allgemeinen.

Formel = PFl_5. Molekulargewicht = 126.

Frage 696. Was ist über das Phosphorpentafluorid bekannt?

Antwort. Wirkt Arsentrifluorid auf Phosphorpentachlorid, so entweicht Phosphorpentafluorid als farbloses Gas und Arsentrichlorid bleibt zurück:

$$5AsFl_3 + 3PCl_5 = 5AsCl_3 + 3PFl_5$$

Arsentrifluorid, Phosphorpentachlorid, Arsentrichlorid, Phosphorpentafluorid

Das Phosphorpentafluorid riecht stechend scharf, hat ein spezif. Gewicht von 4,362 bis 4,39, verdichtet sich bei 7° unter einem

Erkl. 1842. Das Phosphorpentafluorid zersetzt sich mit Wasser in Phosphorsäure und Fluorwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Phosphorpentafluorid}}{PFl_5} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{5HFl}$$

Erkl. 1843. Die Darstellung von Verbindungen des Phosphors mit Fluor wurde schon von *Davy* und *Dumas* und ebenso von *Pfaundler* versucht, gelang aber erst *T. E. Torpe* durch Einwirkung des Arsentrifluorids auf Phosphorpentachlorid.

Es war nämlich lange Zeit die Pentavalenz des Phosphor angezweifelt worden unter Hinweis auf die leichte Zersetzbarkeit seiner Pentahalogenderivate. In dem Phosphorpentafluorid wurde jedoch ein beständiges Pentahalogenderivat gefunden, welches auch dadurch noch von grossem Interesse ist, dass die Dampfdichte desselben vollkommen einer Verbindung von der Formel PFl_5 und nicht einem Gemische von PFl_3 und Fl_2 entspricht.

Drucke von 12 Atmosphären noch nicht und raucht an der Luft, indem es sich mit Wasser zersetzt [1]). Es lässt sich über trockenem Quecksilber in Glasgefässen auffangen und dann einige Zeit unverändert aufbewahren, greift aber Glas an, wenn es mit demselben längere Zeit in Berührung ist.

Von dem elektrischen Funken wird das Phosphorpentafluorid nicht zersetzt, selbst wenn es mit Sauerstoff oder Wasserstoff vermischt ist, und ist weder entzündlich noch vermag es die Verbrennung zu unterhalten.

Mit Ammoniak verbindet sich das Phosphorpentafluorid zu einem gelblich weissen und der Formel: $2(PFl_5)5(NH_3)$ entsprechend zusammengesetzten Körper [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1842.
[2]) „ „ 1843.

e). Ueber die gemischten Halogenverbindungen des Phosphors.

Frage 697. Was ist über die gemischten Halogenverbindungen des Phosphors zu bemerken?

Antwort. Wie sich Phosphortrichlorid mit Chlor zu Phosphorpentachlorid vereinigt, so kann es auch mit Brom ein Phosphortrichlordibromid PCl_3Br_2 bilden. Auch eine Verbindung der Formel PCl_3Br_4 ist bekannt, doch noch wenig untersucht [1]). Es gibt auch noch einige andere gemischte Halogenverbindungen, doch bieten dieselben kein Interesse.

Erkl. 1844. Von den Phosphorchlorbromiden beträgt das Molekulargewicht des Phosphortrichlordibromids oder Chlorphosphordibromids $(PCl_3Br_2) = 297{,}5$ und das des Chlorphosphortetrabromids $(PCl_3Br_4) = 457$.

[1]) Siehe Erkl. 1844.

45). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Phosphors.

Frage 698. Was ist über die Verbindbarkeit des Phosphors mit Sauerstoff zu bemerken?

Antwort. Der Phosphor vermag sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden.

Von besonderer Wichtigkeit und genauer untersucht sind aber nur zwei Phosphoroxyde [1]), nämlich:

1). das Phosphortrioxyd $= P_2O_3$ und
2). das Phosphorpentoxyd $= P_2O_5$.

[1]) Siehe Erkl. 1845.

Erkl. 1845. Von den niederen Oxyden des Phosphors war das sog. Phosphoroxyd (P_4O), welches beim Erwärmen von Phosphoroxychlorid mit Phosphor als gelbes Pulver erhalten wird, in neuerer Zeit Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen:

$$P_4 + POCl_3 = PCl_3 + P_4O$$

Phosphor | Phosphoroxychlorid | Phosphortrichlorid | Phosphoroxyd

Auch kennt man eine rote, weniger reaktionsfähige und dem amorphen Phosphor entsprechende Modifikation des Phosphoroxyds. — Ebenso soll auch die Substanz, welche beim Verbrennen von Phosphor zurückbleibt, nicht amorpher Phosphor, sondern ebenfalls ein Phosphoroxyd sein. — Eine praktische Bedeutung haben bislang die sog. niederen Phosphoroxyde nicht gefunden.

1). Ueber das Phosphortrioxyd im allgemeinen.

Formel = P_2O_3. Molekulargewicht = 110.

Frage 699. Was ist von dem Phosphortrioxyd erwähnenswert?

Antwort. Wird Phosphor bei spärlichem oder ungenügendem Zutritt von trockner Luft (bezw. Sauerstoff) zur Verbrennung gebracht, so entsteht hauptsächlich Phosphortrioxyd:

$$P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3$$

Phosphor | Sauerstoff | Phosphortrioxyd

Das Phosphortrioxyd kann daher auch erhalten werden, indem man in einer Glasröhre, durch welche ein sehr schwacher Strom von trockener Luft geht, ein Stückchen Phosphor allmählich bis zur Entzündung erwärmt. Der Phosphor verbrennt dann mit grünlicher, blasser und wenig leuchtender Flamme zu Phosphortrioxyd, welches sich in dem kälteren Teile der Glasröhre als weisses Sublimat ansetzt.

Das Phosphortrioxyd ist äusserst hygroskopisch und zieht so begierig Wasser an, dass es sich oft beim Herausnehmen aus der Röhre bis zur Selbstentzündung erhitzt und dann zu Phosphorpentoxyd verbrennt [1].

Es riecht knoblauchartig, lässt sich unzersetzt sublimieren und löst sich in Wasser zu einer nicht sauren Flüssigkeit auf [2].

[1]) Siehe Erkl. 1846.
[2]) „ „ 1847.

Erkl. 1846. Die Selbstentzündung soll nach einigen Forschern durch eine Beimengung von fein verteiltem Phosphor bewirkt werden. Die Bildung des Phosphorpentoxyds verläuft nach der Gleichung:

$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$$

Phosphortrioxyd | Sauerstoff | Phosphorpentoxyd

Erkl. 1847. Das Phosphortrioxyd (P_2O_3) wurde bislang irrtümlich als „Phosphorigsäureanhydrid" betrachtet und aufgeführt. — Unter „Anhydriden" versteht man aber solche Oxyde, welche aus Säuren durch Wasserabspaltung entstehen und durch Wasseraufnahme wieder in Säuren übergehen. — Das Phosphortrioxyd ist indess keineswegs ein Säureanhydrid, da es mit Wasser nicht phosphorige Säure, sondern einen neutralen Körper von noch unbekannter Zusammensetzung, bezw. eine durchaus neutral reagierende Lösung gibt, welche keine Säure enthält.

Das richtige Phosphorigsäureanhydrid ist noch nicht dargestellt worden und ist die Anwendung dieser Bezeichnung auf das Phosphortrioxyd durchaus falsch.

2). Ueber das Phosphorpentoxyd oder das Phosphorsäureanhydrid im allgemeinen.

Formel = P_2O_5. Molekulargewicht = 142.

Frage 700. Was kann man von dem Phosphorpentoxyd anführen?

Antwort. Das Phosphorpentoxyd (P_2O_5) entsteht, wenn Phosphor bei reichlichem Zutritt von trockner Luft oder reinem Sauerstoffgas verbrannt wird:

$$\underset{\text{Phosphor}}{P_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{5O_2} = \underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{2P_2O_5}$$

Es bildet gewöhnlich eine weisse, amorphe Masse, welche sich sublimieren lässt und äusserst hygroskopisch ist.

Von Wasser wird das Phosphorpentoxyd sehr leicht unter lautem Zischen und bedeutender Wärmeentwickelung gelöst und bildet dann, je nachdem kaltes oder heisses Wasser angewandt wurde, Metaphosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure [2]).

Das Phosphorpentoxyd vermag in drei verschiedenen und ineinander überführbaren Formen aufzutreten, nämlich in der amorphen, in der kristallisierten und in der glasigen. Beim Verbrennen des Phosphors entstehen die amorphe und die kristallisierte Form nebeneinander, und beim Erhitzen auf Rotglut gehen beide in die dritte glasige Form über, welche durch noch höhere Temperatur wiederum in die kristallisierte verwandelt wird.

[1]) Siehe Erkl. 1848.
[2]) „ „ 1849.

Erkl. 1848. Die ausserordentliche Fähigkeit, Wasser anzuziehen, macht das Phosphorpentoxyd zu einem wertvollen Materiale im Laboratorium. Es wird in vielen Fällen der konzentrierten Schwefelsäure, dem Chlorcalcium und dem Kaliumhydroxyd vorgezogen, indem es wegen seiner feinen Zerteilung die Feuchtigkeit sehr rasch absorbiert. Auch wird das Phosphorpentoxyd vielfach benützt, um gewisse Körper, namentlich organische, durch Wasserentziehung in andere überzuführen.

Erkl. 1849. Die Verbindung des Phosphorpentoxyds mit Wasser zu Metaphosphorsäure bezw. zu gewöhnlicher Phosphorsäure, erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{2HPO_3}$$

$$\underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{2H_3PO_4}$$

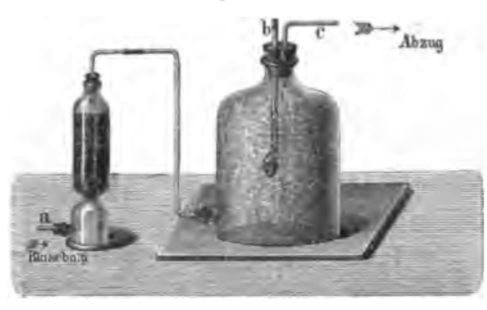
Frage 701. Wie kann man die Bildung und Darstellung des Phosphorpentoxyds experimentell zeigen?

Antwort. Experiment 323. Man nehme eine der Fig. 348 entsprechende Glocke, stelle dieselbe auf eine Glasplatte und versehe den oberen, weiten Tubulus der Glocke mit einem Kork, in den zwei Röhren b und c geschoben sind, von welchen an der weiteren b ein kleiner Tiegel mit Draht befestigt, während die engere c in einen Abzug geleitet ist. Alsdann verbinde man den seitlichen Tubulus der Glasglocke mit einem Trockenturm [1]), in dessen Fuss bei a ein Blasebalg mündet. Hierauf lege man ein Stück gut abgetrock-

[1]) Siehe Erkl. 576 und Experiment 75.

Erkl. 1850. Bei Ausführung des nebenstehenden Experiments 323 kann man auch, statt dem Blasebalg, einen Aspirator benützen, siehe Erkl. 548. Letzterer wird dann an der Röhre c, siehe Fig. 348, mittels Gummischlauchs verbunden.

Figur 348.



Erkl. 1851. Bei der Darstellung grösserer Mengen von Phosphorpentoxyd bedient man sich statt Glasgefässe geräumiger Blechcylinder.

neten Phosphors in das Näpfchen, entzünde denselben, indem man ihn mit einem heissen Glasstab, welchen man durch die Röhre b reicht, berührt, verschliesse die letztere rasch wieder mit einem Kork und beginne alsdann, mittels des Blasebalges[1]) an a, der Verbrennung in der Glasglocke langsam frische Luft zuzuführen, welche durch das Chlorcalcium des Trockenturms getrocknet wird. Der Phosphor verbrennt dann infolge des reichlichen Zutritts von trockner Luft oder Sauerstoff mit grosser Lebhaftigkeit zu Phosphorpentoxyd, welches sich in Form einer weissen, amorphen und schneeartigen Masse an den Wänden und am Boden der Glasglocke absetzt und in Gläser gesammelt, gut verschlossen aufbewahrt werden kann[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1850.
[2]) „ „ 1851.

46). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff und Wasserstoff oder über die Säuren des Phosphors.

Frage 702. Welches sind die wichtigsten Oxysäuren des Phosphors?

Antwort. Man kennt eine ganze Anzahl verschiedener Phosphorsäuren, von denen die folgenden sechs die wichtigsten sind:

1). Orthophosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure . . . . . = H_3PO_4,
2). Pyrophosphorsäure . . = $H_4P_2O_7$,
3). Metaphosphorsäure . . = HPO_3,
4). Phosphorige Säure . . = H_3PO_3,
5). Unterphosphorige Säure = H_3PO_2,
6). Unterphosphorsäure . = H_2PO_3, oder richtiger = $H_4P_2O_6$.

(Siehe Erkl. 1852.)

Erkl. 1852. Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure leiten sich vom Phosphorpentoxyd ab, während die Anhydride der andern Säuren noch nicht dargestellt werden konnten:

$$\underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{2HPO_3}$$

$$P_2O_5 + 2H_2O = \underset{\text{Pyrophosphorsäure}}{H_4P_2O_7}$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = \underset{\text{Phosphorsäure}}{2H_3PO_4}$$

Frage 703. Was ist über die Konstitution oder Zusammensetzung der Phosphorsäuren zu bemerken?

Antwort. Die Säuren des Phosphors leiten sich vom fünfwertigen Phosphor ab und sind folgendermassen zusammengesetzt[1]):

Die Phosphorsäure: $O{=}P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$

[1]) Siehe Erkl. 1853.

Diese Säure ist dreibasisch, d. h. sie besitzt drei gegen Metallatome austauschbare Wasserstoffatome. Je nachdem nun eins, zwei oder drei dieser Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind, bildet sie drei Reihen von Salzen. Durch Wasserabspaltung entstehen aus der Phosphorsäure die Pyro- und Metaphosphorsäure.

Die **Pyrophosphorsäure** wird gebildet durch Abspaltung von einem Molekul Wasser aus zwei Molekulen Phosphorsäure und die **Metaphosphorsäure** durch Abspaltung von 1 Molekul Wasser aus 1 Molekul Phosphorsäure:

$$O{=}P{\lessgtr}^{OH}_{OH}{-}OH \quad O{=}P{\lessgtr}^{OH}_{OH}{-}OH = O{=}P(OH)_2{-}O{-}P(OH)_2{=}O + H_2O$$

2 Molekule Phosphorsäure — 1 Molekul Pyrophosphorsäure — Wasser

$$O{=}P(OH)_3 = O{=}P(OH){=}O + H_2O$$

Phosphorsäure — Meta-Phosphorsäure — Wasser

Aus diesen Formeln ersieht man, dass die Pyrophosphorsäure vier vertretbare Wasserstoffatome besitzt, also vierbasisch und die Metaphosphorsäure einbasisch ist[1]).

Die **phosphorige und unterphosphorige Säure** haben folgende Zusammensetzung:

Phosphorige Säure . . $O{=}P(H)(OH)(OH)$

Unterphosphorige Säure $O{=}P(H)(H)(OH)$

Diese beiden Säuren vermögen, entsprechend der Anzahl der Hydroxylgruppen, nur 2 Atome, bezw. 1 Atom Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, sind also zweibasisch, beziehungsweise einbasisch.

[1]) Siehe Erkl. 1854.

Erkl. 1853. Unter Säuren versteht man im allgemeinen wasserstoffhaltige, Lackmuspapier rötende Körper, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist. Bei den sauerstoffhaltigen Säuren nimmt man die einwertige Hydroxylgruppe (OH) an und bestimmt nach der Anzahl der Hydroxylgruppen die Basicität der Säuren. Die mit dem Hydroxyl (OH) verbundene Gruppe nennt man den Säurerest oder das Säureradikal. So schreibt man z. B. die Schwefelsäure, welche zweibasisch ist: $O_2S{<}^{OH}_{OH}$, wobei SO_2 das Säureradikal der Schwefelsäure darstellt. In der Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Unterphosphorsäure sind alle Wasserstoffatome in Form von Hydroxylgruppen vorhanden, also austauschbar; infolgedessen ist Phosphorsäure dreibasisch, Pyrophosphorsäure und Unterphosphorsäure vierbasisch.

Phosphorige und Unterphosphorige Säure sind aber nur zwei- bezw. einbasisch, trotzdem sie 3 Wasserstoffatome enthalten. Man muss also annehmen, dass diese 3 Wasserstoffatome nicht sämtlich in Form von Hydroxylgruppen vorhanden, sondern teilweise direkt mit dem Phosphor verbunden sind, wie die nebenstehenden Formeln zeigen.

Erkl. 1854. Die punktierten Linien in nebenstehenden Formeln sollen zeigen, in welcher Weise man sich die Wasserabspaltung zu denken hat.

Erkl. 1855. In der Unterphosphorsäure ist demnach ein dreiwertiges Phosphoratom mit einem fünfwertigen verbunden.

Die Unterphosphorsäure ($H_4P_2O_6$) steht in nahen Beziehungen zur Pyrophosphorsäure, wie folgende Formeln zeigen [1]):

```
        OH            OH
O=P     OH     O=P —  OH
    \O   ;         \O
P       OH     O=P —  OH
        OH            OH
```

Unterphosphorsäure; Pyrophosphorsäure

Nach dieser Formel wäre die Unterphosphorsäure vierbasisch, und sie vermag auch in der That vier Reihen Salze zu bilden.

[1]) Siehe Erkl. 1855.

1). Ueber die gewöhnliche oder Orthophosphorsäure im allgemeinen.

Formel = H_3PO_4 oder $PO(OH)_3$. Molekulargewicht = 98.

Frage 704. Wie findet sich die Phosphorsäure in der Natur vor?

Antwort. Die Phosphorsäure ist in Form von Salzen in der Natur sehr verbreitet und kommt sowohl im Mineralreiche, als auch im Tier- und Pflanzenreiche vor. Sie spielt in der Ernährung der Tiere und Pflanzen eine sehr wichtige Rolle und muss dem phosphorsäurearmen Boden in Form von Düngemitteln zugeführt werden [1]).

Erkl. 1856a. Dem an Phosphorsäure armen Boden müssen die Phosphate in irgend einer Form zugesetzt werden. Man kann direkt mit Knochenmehl oder den mineralischen Phosphaten düngen und die Lösung derselben dem Einfluss der Luft und des Bodens überlassen, oder aber man setzt die Phosphate direkt in löslicher Form zu. Man erhält diese löslichen Phosphate durch Behandlung mit Säuren (Schwefelsäure) und bringt sie unter den Namen Superphosphate, aufgeschlossene Phosphate u. s. w. in den Handel.

[1]) Siehe Erkl. 1856a und Antw. der Frage 664.

Frage 705. Wie wird Phosphorsäure gebildet und wie wird sie dargestellt?

Antwort. Die Phosphorsäure [1]) bildet sich bei der Oxydation des Phosphors, der phosphorigen und unterphosphorigen Säure, ferner beim Lösen des Phosphorpentoxyds im heissen Wasser und beim Zersetzen des Phosphorpentachlorids mit Wasser. Meta- und Pyrophosphorsäure gehen beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen in Phosphorsäure über.

Die Darstellung der Phosphorsäure geschieht durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure oder durch Zersetzung

Erkl. 1856b. Die gewöhnliche Phosphorsäure führt in fremden Sprachen unter anderen die folgenden Namen: englisch = Phosphoric acid; französisch = Acide phosphorique; italienisch = Acido fosforico; holländisch = Phosphorzuur und russisch = Phosphorenaia kilosta etc.

[1]) Siehe Erkl. 1856b.

der Calciumphosphate — Knochen oder Mineralien — mit anderen Säuren. Die nach letzterer Methode dargestellte Phosphorsäure ist viel billiger als die aus Phosphor und Salpetersäure bereitete, aber auch nicht so rein wie diese [1]). Sie wird überall da gebraucht, wo es auf einen kleinen Gehalt an Kalk, Magnesia oder Schwefelsäure nicht ankommt.

Zur Darstellung der reinen Phosphorsäure oxydiert man gewöhnlichen oder amorphen Phosphor mit der 15fachen Menge Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1,2 [2]). Man führt die Operation am besten in einem Kolben oder einer Retorte aus, deren Hals mit einem aufrechten Glasrohr verbunden ist, welches als Rückflusskühler dient. Durch Erwärmen auf dem Drahtnetz kann man die Reaktion so leiten, dass eine regelmässige, nicht stürmische Gasentwickelung stattfindet.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung [3]):

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Phosphor, Salpetersäure, Wasser, Phosphorsäure, Stickstoffdioxyd

Wenn der Phosphor oxydiert ist, gibt man die Lösung in eine grosse Schale und kocht, um stets vorhandene phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen. Diese Oxydation ist von einer starken Entwickelung roter Dämpfe begleitet und ist beendet, sobald dieselbe nachlässt. Man verjagt nun durch weiteres Erhitzen die Salpetersäure und entfernt etwa vorhandenes Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff [4]). Die durch Erwärmen und Filtrieren erhaltene reine Phosphorsäurelösung wird dann bis zur Syrupkonsistenz eingedampft, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht 180° übersteigt [5]).

Die offizinelle Phosphorsäure der Apotheken hat das spezif. Gewicht 1,12,

[1]) Siehe Erkl. 1857.
[2]) „ „ 1858.
[3]) „ „ 1859.
[4]) „ „ 1860.
[5]) „ „ 1861.

Erkl. 1857. In den Apotheken hielt man früher zwei Phosphorsäuren von verschiedener Reinheit vorrätig, nämlich Acidum phosphoricum purum e phosphoro und Acidum phosphoricum depuratum (ex ossibus), d. h. reine Phosphorsäure aus Phosphor und gereinigte Phosphorsäure aus den Knochen.

Erkl. 1858. Man hat bei der Darstellung von Phosphorsäure genau auf das spezif. Gewicht der Salpetersäure zu achten, indem eine stärkere Säure als vom spezif. Gew. 1,2 mit dem gewöhnlichen Phosphor sehr heftig reagiert und zu Explosionen Veranlassung geben kann.

Erkl. 1859. Während der Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure entweichen rote Dämpfe von Stickstofftetroxyd. Dasselbe bildet sich indess nicht direkt durch die Reaktion, sondern durch Oxydation des farblosen Stickstoffdioxydes in Berührung mit der Luft:

$$NO + O = NO_2$$

Stickstoffdioxyd, Sauerstoff, Stickstofftetroxyd

Erkl. 1860. Der Phosphor enthält meist Arsen, welches von der zur Bereitung des Phosphors angewandten Schwefelsäure herstammt. Es ist in Form von Arsentrioxyd oder von Arsensäure in der rohen Phosphorsäure enthalten. Ein Teil desselben wird schon beim Eindampfen infolge der reduzierenden Wirkung der phosphorigen Säure metallisch niedergeschlagen. Der Schwefelwasserstoff schlägt das Arsen in Form einer unlöslichen Schwefelverbindung nieder:

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$$

Arsentrioxyd, Schwefelwasserstoff, Arsentrisulfid, Wasser

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_3 + 8H_2O + 2S$$

Arsensäure, Schwefelwasserstoff, Arsentrisulfid, Wasser, Schwefel

Erkl. 1861. Amorpher Phosphor wird von Salpetersäure schneller angegriffen als gewöhnlicher, da derselbe nicht schmilzt und in seiner feinen Verteilung der Salpetersäure mehr Angriffspunkte bietet.

Erkl. 1862. Man kann z. B. die Knochenasche mit Salzsäure zerlegen und die erhaltene Lösung von Phosphorsäure und Chlorcalcium mit schwefelsaurem Natrium versetzen, wodurch schwefelsaures Calcium abgeschieden wird und Phosphorsäure und Chlornatrium in Lösung bleiben. Setzt man nun zu der mit Soda neutralisierten Flüssigkeit Baryumchlorid, so wird ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryum erhalten, welches sich mit Schwefelsäure zu unlöslichem schwefelsaurem Baryum und Phosphorsäure umsetzt.

welches einem Gehalt von 20 Teilen Phosphorsäure in 100 Teilen Säure entspricht.

Zur Darstellung der Phosphorsäure aus Knochen und mineralischen Phosphaten sind sehr viele Methoden empfohlen worden. Dieselben beruhen wesentlich darauf, dass das dreibasisch phosphorsaure Calcium durch Mineralsäuren zersetzt wird und die angewandte Säure sowie Kalk und Magnesia durch geeignete Zusätze entfernt werden [1]). Es ist jedoch sehr mühsam, auf diese Weise zu einer reinen Säure zu gelangen.

[1]) Siehe Erkl. 1862.

Frage 706. Was ist über die Eigenschaften und das Verhalten der Phosphorsäure zu erwähnen?

Antwort. Die Phosphorsäure (H_3PO_4) stellt im konzentrierten Zustand eine syrupdicke, wasserhelle Flüssigkeit dar, welche unter der Luftpumpe zur Kristallisation gebracht, Kristalle des rhombischen Systems bildet. Dieselben ziehen an der Luft sehr begierig Wasser an und zerfliessen. Das spezif. Gewicht der konzentrierten Säure beträgt 1,88 [1]).

Beim Erwärmen über 213° geht die Phosphorsäure unter Wasserabspaltung in Pyrophosphorsäure, beim stärkeren Erhitzen in Metaphosphorsäure über.

Die wichtigsten Reaktionen der Phosphorsäure, welche auch zum qualitativen wie quantitativen Nachweis derselben dienen, sind folgende:

1). Mit salpetersaurem Silber in neutraler Lösung entsteht ein gelber Niederschlag [2]).

2). Mit Magnesiumsalzen in Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium entsteht ein weisser, kristallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium [3]).

3). Mit molybdänsaurem Ammonium in salpetersaurer Lösung entsteht ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium [4]).

Erkl. 1863. In folgender Tabelle sind spezif. Gewicht und Gehalt der verdünnten Säure an Phosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid angegeben:

Spezif. Gew.	Proz. P_2O_5	Proz. H_3PO_4	Spezif. Gew.	Proz. P_2O_5	Proz. H_3PO_4
1,766	65,5	90,23	1,265	29,5	40,64
1,709	62	85,41	1,223	25,5	35,13
1,653	58,5	80,59	1,188	22	30,31
1,589	54,5	75,08	1,155	18,5	25,48
1,536	51	70,26	1,122	15	20,66
1,484	47,5	65,43	1,087	11	15,15
1,435	44	60,61	1,058	7,5	10,33
1,383	40	55,10	1,029	4	5,51
1,342	36,5	50,28	1,021	3	4,13
1,303	33	45,46	1,017	2,5	3,44

Erkl. 1864. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$3AgNO_3 + (NH_4)_3PO_4 = Ag_3PO_4 + 3NH_4NO_3$$

Salpetersaures Silber — Phosphorsaures Ammonium — Phosphorsaures Silber — Salpetersaures Ammonium

Erkl. 1865. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$MgCl_2 + NH_3 + H_3PO_4 = MgNH_4PO_4 + 2HCl$$

Chlormagnesium — Ammoniak — Phosphorsäure — Phosphorsaures Ammonium-Magnesium — Chlorwasserstoff

Erkl. 1866. Das phosphormolybdänsaure Ammonium hat die Zusammensetzung:

$$10MoO_3.(NH_4)_3PO_4 + 1^1/_2 H_2O$$

[1]) Siehe Erkl. 1863.
[2]) „ „ 1864.
[3]) „ „ 1865.
[4]) „ „ 1866.

4). Lösungen von Eiweiss werden weiss gefällt, indem das Eiweiss koaguliert [1]).

Die Salze der Phosphorsäure werden **Phosphate** genannt. Man unterscheidet 3 Reihen von Salzen: primäre, sekundäre und tertiäre, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind [2]), z. B.:

$O{=}P{\equiv}(OH)(OH)(ONa)$ — Primäres Natriumphosphat

$O{=}P{\equiv}(OH)(ONa)(ONa)$ — Sekundäres Natriumphosphat

$O{=}P{\equiv}(ONa)(ONa)(ONa)$ — Tertiäres Natriumphosphat

Die Formeln der Phosphate von zweiwertigen Metallen müssen teilweise verdoppelt werden, z. B.:

$O{=}P(OH)_2{-}O{>}Ca{<}O{-}P(OH)_2{=}O$; — Primäres Calciumphosphat

$O{=}P(OH){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Ca$; — Sekundäres Calciumphosphat

$O{=}P{\equiv}(O_3)\ Ca_3\ (O_3){\equiv}P{=}O$ — Tertiäres Calciumphosphat

Die primären Salze sind sämtlich leicht löslich, während von den sekundären und tertiären nur die Alkalisalze löslich sind. Die tertiären Salze gehen beim Behandeln mit Säuren in sekundäre und primäre über. Die durch Fällung erhaltenen Salze sind meist die tertiären. Selbst die löslichen primären und sekundären Salze geben mit Metallsalzen durch doppelte Umsetzung die tertiären Phosphate [3]).

Beim Glühen bleiben die tertiären Phosphate unverändert, während die sekundären in pyrophosphorsaure und die primären in metaphosphorsaure Salze übergehen.

[1]) Siehe Erkl. 1867.
[2]) „ „ 1868.
[3]) „ „ 1869.

Erkl. 1867. Das Wort koagulieren bedeutet soviel wie gerinnen (coagulum, das Gerinnsel).

Erkl. 1868. Man braucht auch die Bezeichnung zweifach sauer, einfach sauer und basisch für die verschiedenen Phosphate, doch ist die andere Bezeichnung vorzuziehen.

Erkl. 1869. Man sollte annehmen, dass z. B. sekundäres Natriumphosphat mit salpetersaurem Silber sich nach folgender Gleichung umsetzen würde:

$$Na_2HPO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2HPO_4 + 2NaNO_3$$

Das sekundäre Silberphosphat wird indess nicht gebildet, sondern das tertiäre nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Sekundäres Natriumphosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Salpetersaures Silber}}{3AgNO_3} = \underset{\text{Tertiäres Silberphosphat}}{Ag_3PO_4} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{2NaNO_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

2). Ueber die Pyro- oder Diphosphorsäure im allgemeinen.

Formel $= H_4P_2O_7$. Molekulargewicht = 178.

Frage 707. Was ist von der Pyrophosphorsäure erwähnenswert?

Antwort. Wird gewöhnliche oder Orthophosphorsäure längere Zeit über

Erkl. 1870. Die Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$) führt noch die Bezeichnungen: „Hydriumpyrophosphat", „Paraphosphorsäure" und „vierbasische Phosphorsäure".

Erkl. 1871. Wird sekundäres orthophosphorsaures Natrium längere Zeit auf 240° erhitzt, so geht es unter Wasserabgabe in pyrophosphorsaures Natrium über:

$$\begin{matrix} O=P\begin{cases}ONa\\ONa\\OH\end{cases} \\ O=P\begin{cases}OH\\ONa\\ONa\end{cases}\end{matrix} = \begin{matrix} O=P\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} \\ \quad >O \\ O=P\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}\end{matrix} + H_2O$$

2 Molekule sekundäres phosphorsaures Natrium — Pyrophosphorsaures Natrium — Wasser

Versetzt man eine Lösung des letzteren mit einer solchen von salpetersaurem Blei, so fällt pyrophosphorsaures Blei aus:

$$Na_4P_2O_7 + 2Pb(NO_3)_2 = Pb_2P_2O_7 + 4NaNO_3$$

Pyrophosphorsaures Natrium — Salpetersaures Blei — Pyrophosphorsaures Blei — Salpetersaures Natrium

Verteilt man dann das abfiltrierte und gut ausgewaschene pyrophosphorsaure Blei in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, so bildet sich unlösliches Schwefelblei und die Flüssigkeit enthält reine Pyrophosphorsäure:

$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = 2PbS + H_4P_2O_7$$

Pyrophosphorsaures Blei — Schwefelwasserstoff — Schwefelblei — Pyrophosphorsäure

Erkl. 1872. Um das Verhalten der Pyrophosphorsäure gegen Silberlösung zu untersuchen, sättigt man die Säure mit Ammoniak und setzt dann eine Lösung von salpetersaurem Silber zu. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$4AgNO_3 + (NH_4)_4P_2O_7 = Ag_4P_2O_7 + 4NH_4NO_3$$

Salpetersaures Silber — Pyrophosphorsaures Ammonium — Pyrophosphorsaures Silber — Salpetersaures Ammonium

Erkl. 1873. Man unterscheidet neutrale und saure Salze, z. B.:

$Na_4P_2O_7$ Neutrales pyrophosphorsaures Natrium — $Na_2H_2P_2O_7$ Saures pyrophosphorsaures Natrium

Erkl. 1874. Von *Clarke* wurde zuerst beobachtet, dass Na_2HPO_4 nach dem Glühen aus einer wässerigen Lösung in anderer Form kristallisiert. Er nannte das so erhaltene Salz [von πῦρ (pyr) = Feuer] pyrophosphorsaures Natrium. Die veränderte Zusammensetzung des letzteren wurde zuerst von *Graham* bestimmt.

213° erwärmt, so geht dieselbe unter Abgabe von Wasser in Pyrophosphorsäure über:

$$2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$$

Orthophosphorsäure — Wasser — Pyrophosphorsäure

Die Pyrophosphorsäure [1]) kann aber auch durch Zersetzung der pyrophosphorsauren Salze erhalten werden, welche beim Erhitzen der sekundären orthophosphorsauren Salze auf 240° entstehen [2]). Sie bildet eine weisse, kristallinische oder weiche, glasartige Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und damit bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schnell wieder in Orthophosphorsäure übergeht.

Von der Orthophosphorsäure unterscheidet sich die Pyrophosphorsäure hauptsächlich dadurch, dass sie:

1). Eiweisslösung nicht zum Gerinnen bringt,

2). sowohl mit phosphorsaurem Ammonium-Magnesium wie auch mit molybdänsaurem Ammonium keine Niederschläge bildet, und

3). aus neutraler Lösung von salpetersaurem Silber weiss gefällt wird [3]).

Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure, doch sind nur zwei Reihen Salze, welche **Pyrophosphate** genannt werden, bekannt und zwar solche, in welchen 2 Wasserstoffatome und solche, in welchen 4 Wasserstoffatome der Säure ersetzt sind [4]) [5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1870.
[2]) „ „ 1871.
[3]) „ „ 1872.
[4]) „ „ 1873.
[5]) „ „ 1874.

3). Ueber die Metaphosphorsäure im allgemeinen.

Formel = HPO_3. Molekulargewicht = 80.

Frage 708. Was ist über die Metaphosphorsäure zu erwähnen?

Antwort. Die Metaphosphorsäure (HPO_3) wird erhalten beim Auflösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser und durch starkes Erhitzen der gewöhnlichen Phosphorsäure und der primären phosphorsauren Salze [1]).

Sie stellt eine glasartige [2]) Masse dar, welche sehr leicht Wasser anzieht und zerfliesst. In wässeriger Lösung geht sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, unter Wasseraufnahme in Orthophosphorsäure über.

Mit salpetersaurem Silber gibt die Metaphosphorsäure in neutraler Lösung einen weissen Niederschlag [3]) wie die Pyrophosphorsäure; sie unterscheidet sich aber von der letzteren dadurch, dass sie Eiweisslösung fällt.

Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure und bildet mit den Basen unlösliche Salze, die sog. Metaphosphate [4]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1875.
[2]) „ „ 1876.
[3]) „ „ 1877.
[4]) „ „ 1878.

Erkl. 1875. Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

Phosphorsäureanhydrid — Wasser — Metaphosphorsäure

$$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$$

Phosphorsäure — Wasser — Metaphosphorsäure

$$CaH_4P_2O_8 - 2H_2O = Ca(PO_3)_2$$

Primäres phosphorsaures Calcium — Wasser — Metaphosphorsaures Calcium

Erkl. 1876. Die Metaphosphorsäure war früher offizinell unter dem Namen: Acidum phosphoricum glaciale, die eisartige Phosphorsäure.

Erkl. 1877. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$AgNO_3 + NH_4PO_3 = AgPO_3 + NH_4NO_3$$

Salpetersaures Silber — Metaphosphorsaures Ammonium — Metaphosphorsaures Silber — Salpetersaures Ammonium

Erkl. 1878. Man kennt eine ganze Reihe von Säuren, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Metaphosphorsäure zeigen, in ihren Reaktionen aber von derselben abweichen. Man hat diese Säuren „kondensierte Phosphorsäuren" genannt, indem man annahm, dass mehrere Molekule Metaphosphorsäure zusammengetreten seien. Man erhält die Salze dieser Säuren durch Glühen der metaphosphorsauren Salze. So gibt z. B. das sogenannte „Phosphorsalz" NH_4NaHPO_4 (sekundäres Ammonium-Natriumphosphat) beim Erhitzen zwei verschiedene Salze, ein Trinatriummetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und ein Dinatriummetaphosphat ($Na_2P_2O_6$).

Auch durch Erhitzen der metaphosphorsauren Salze mit ortho- und pyrophosphorsauren sind Salze kondensierter Säuren erhalten worden, z. B. das Natriumsalz der Dekaphosphorsäure (siehe Erkl. 1879) $H_{12}P_{10}O_{31}$.

Die kondensierten Phosphorsäuren haben ein rein wissenschaftliches Interesse und bedürfen noch der eingehenden Untersuchung.

Erkl. 1879. Deka ist die griechische Bezeichnung für 10.

4). Ueber die phosphorige Säure im allgemeinen.

Formel = H_3PO_3. Molekulargewicht = 82.

Frage 709. Was ist über die phosphorige Säure zu erwähnen?

Antwort. Die phosphorige Säure (H_3PO_3) enthält ein Sauerstoffatom weniger als die Phosphorsäure und bildet sich neben derselben bei der Oxydation des Phosphors. Am zweckmässigsten stellt man sie dar durch Zersetzen des Phosphortrichlorids mit Wasser[1]):

$$PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$$

Phosphortrichlorid	Wasser	Phosphorige Säure	Chlorwasserstoff

Auch durch Erhitzen von Phosphortrichlorid mit Oxalsäure wird phosphorige Säure gebildet[2]).

Die phosphorige Säure bildet eine kristallinische, weisse Masse, welche in der Luft Wasser anzieht und zerfliesst. Sehr leicht geht sie in Phosphorsäure über, infolgedessen sie kräftig reduzierend wirkt. So wird Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und weiter bis zum Schwefel reduziert, aus Arsentrioxydlösung wird Arsen, aus Quecksilberchlorid freies Quecksilber abgeschieden[3]).

Beim Erhitzen zersetzt sich die phosphorige Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure nach folgender Gleichung:

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$$

Phosphorige Säure	Phosphorwasserstoff	Phosphorsäure

Die phosphorige Säure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen Salze, saure und neutrale, welche man Phosphite nennt. Die Alkaliphosphite sind leicht löslich, die Phosphite der Schwermetalle schwer löslich.

Wie die Metaphosphorsäure vermag auch die phosphorige Säure Polysäuren zu bilden; dieselben sind indess noch wenig untersucht.

Zur Erkennung der phosphorigen Säure benutzt man ihre stark reduzierenden Wirkungen. Besonders ihr Verhalten gegen Silber- und Quecksilbersalze ist

[1]) Siehe Erkl. 1880.
[2]) „ „ 1881.
[3]) „ „ 1882.

Erkl. 1880. Früher hielt man das Phosphortrioxyd für das Anhydrid der phosphorigen Säure, indem man annahm, dass es mit Wasser phosphorige Säure bilde. Nach neueren Untersuchungen hat es sich indess gezeigt, dass bei dem Lösen des Trioxyds in Wasser keine Säure, sondern ein indifferenter Körper entsteht (siehe Erkl. 1847).

Erkl. 1881. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$3\,\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + PCl_3 = H_3PO_3 + 3CO_2 + 3CO + 3HCl$$

Oxalsäure	Phosphortrichlorid	Phosphorige Säure	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Chlorwasserstoff

Erkl. 1882. Die Reduktionsvorgänge werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$H_2SO_4 + 3H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + S + H_2O$$

Schwefelsäure	Phosphorige Säure	Phosphorsäure	Schwefel	Wasser

$$As_2O_3 + 3H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + 2As$$

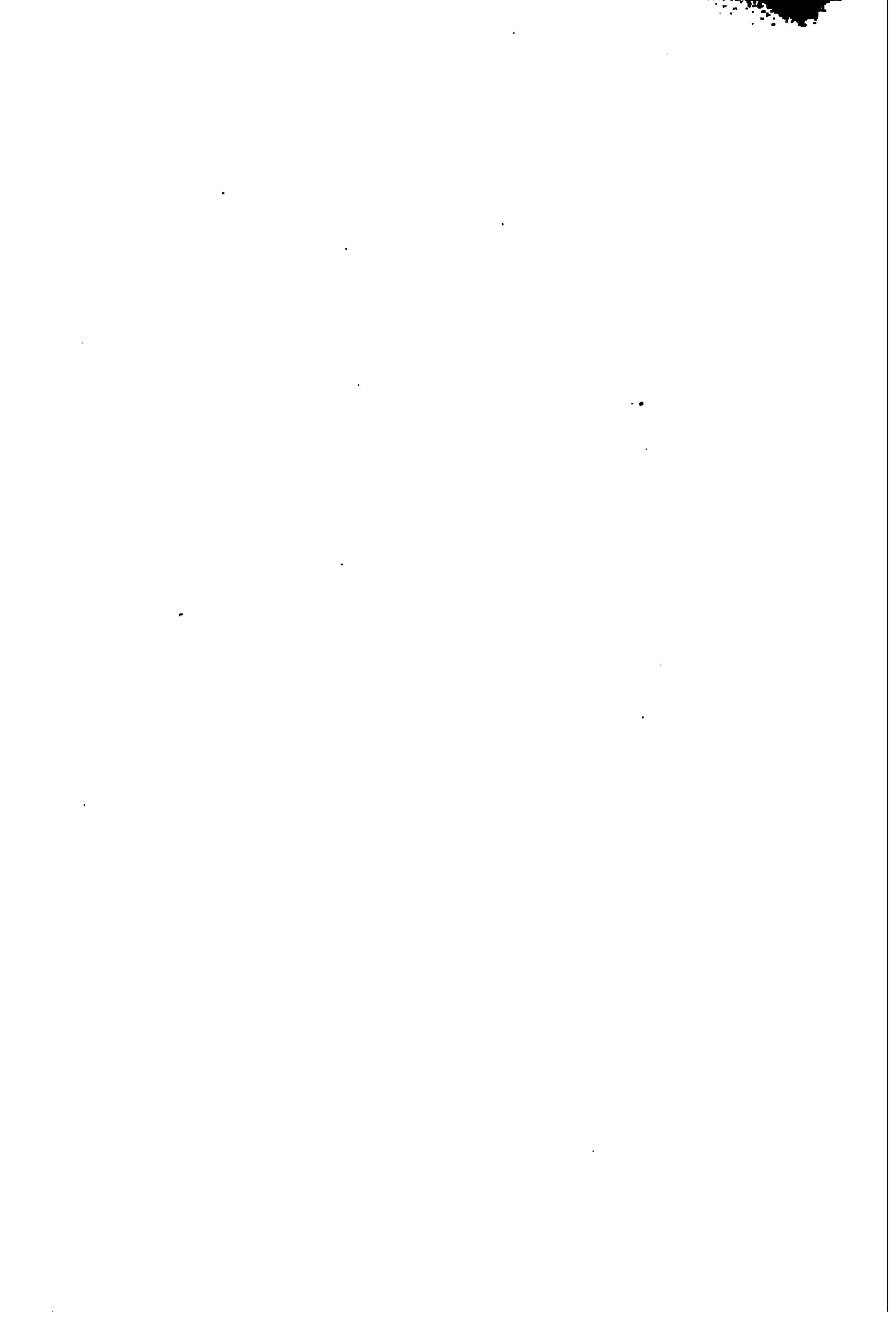
Arsentrioxyd	Phosphorige Säure	Phosphorsäure	Arsen

$$HgCl_2 + H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + Hg + 2HCl$$

Quecksilberchlorid	Wasser	Phosphorige Säure	Phosphorsäure	Quecksilber	Chlorwasserstoff

Als Zwischenprodukt bildet sich bei dieser Reaktion Kalomel oder Quecksilberchlorür HgCl.

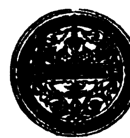
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



584. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 574. — Seite 689—704
Mit 2 Figuren.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 574. — Seite 689—704. Mit 2 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des **mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes** folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch **diese, Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen zu lösen haben,** zugleich **aber** auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften **vorgeführt.**

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die **gehabten Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen **und** somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen geben.**

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

sehr charakteristisch. Aus Silberlösungen wird schwarzes, metallisches Silber, aus Quecksilberchlorid erst weisses Quecksilberchlorür, dann metallisches Quecksilber niedergeschlagen.

5). Ueber die unterphosphorige Säure im allgemeinen.

Formel = H_3PO_2. Molekulargewicht = 66.

Frage 710. Was ist von der unterphosphorigen Säure zu erwähnen?

Antwort. Die unterphosphorige Säure (H_3PO_2) wird erhalten durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser und durch Einwirkung von Phosphor auf Alkalien und alkalische Erden.

Am zweckmässigsten stellt man die unterphosphorige Säure dar, indem man Phosphor mit Barytwasser [1]) so lange erwärmt, bis keine Phosphorwasserstoffentwickelung mehr stattfindet [2]), die so erhaltene Lösung von unterphosphorigsaurem Baryum vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt [3]) und, nachdem sich der Niederschlag von schwefelsaurem Baryum gesetzt hat, die Flüssigkeit abgiesst, dieselbe dann zuerst bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur eindampft, indem sonst die unterphosphorige Säure in phosphorige übergeht, und hierauf den Rest des Wassers unter der Luftpumpe entfernt.

Die unterphosphorige Säure (H_3PO_2) krystallisiert in grossen, weissen, bei 17,4° schmelzenden Blättern, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Basen in Wasser lösliche Salze, die Hypophosphite.

Beim Erhitzen zerfallen dieselben in Phosphorwasserstoff und meta- und pyrophosphorsaure Salze.

Die unterphosphorige Säure geht sehr leicht in phosphorige Säure über und wirkt noch stärker reduzierend als diese. Aus den Lösungen der Gold-, Silber- und Quecksilbersalze scheidet sie die Metalle ab, und aus einer Lösung von

[1]) Siehe Erkl. 1883
[2]) „ „ 1884.
[3]) „ „ 1885.

Erkl. 1883. Barytwasser ist eine Lösung von Baryumhydroxyd [$Ba(OH)_2$] in Wasser.

Erkl. 1884. Bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Phosphor verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 3Ba(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$$

(Phosphor + Baryumhydroxyd + Wasser = Unterphosphorigsaures Baryum + Phosphorwasserstoff)

Erkl. 1885. Die Zersetzung des unterphosphorigsauren Baryums durch Schwefelsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = 2H_3PO_2 + BaSO_4$$

(Unterphosphorigsaures Baryum + Schwefelsäure = Unterphosphorige Säure + Baryumsulfat)

Erkl. 1886. Die Reduktionen durch unterphosphorige Säure erfolgen entsprechend den Gleichungen:

$$4CuSO_4 + 6H_2O + 3H_3PO_2 = 4H_2SO_4 + 3H_3PO_4 + 2Cu_2H_2$$

(Schwefelsaures Kupfer + Wasser + Unterphosphorige Säure = Schwefelsäure + Phosphorsäure + Kupferwasserstoff)

So glatt verläuft die Reaktion nicht, wie sie die Gleichung ausdrückt, indem neben Kupferwasserstoff auch noch metallisches Kupfer abgeschieden wird. Ebenso wird die gebildete Schwefelsäure ebenfalls reduziert, indem Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefel gebildet werden. Die Reduktion der Schwefel-

säure zu Schwefel lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$3H_3PO_2 + 2H_2SO_4 = 3H_3PO_4 + S_2 + 2H_2O$$

Unterphosphorige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schwefel, Wasser

Erkl. 1887. Den Vorgang beim Zerfall der unterphosphorigen Säure in der Wärme kann man eine Selbstoxydation nennen, indem ein Molekul unterphosphorige Säure ein zweites oxydiert und dadurch selbst zu Phosphorwasserstoff reduziert wird, wie folgendes Schema zeigt:

$$H_3P\,O_2$$
$$H_3P\,O_2$$

schwefelsaurem Kupfer beim Erwärmen Kupferwasserstoff, während sie Schwefelsäure zu Schwefel reduziert[1]).

Beim Erhitzen zerfällt die unterphosphorige Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure[2]).

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$$

Unterphosphorige Säure, Phosphorsäure, Phosphorwasserstoff

Sie wurde 1826 von *Dulong* entdeckt, ihre richtige Zusammensetzung aber von *H. Rose* ermittelt.

[1]) Siehe Erkl. 1886.
[2]) „ „ 1887.

6). Ueber die Unterphosphorsäure im allgemeinen.

Formel = $H_4P_2O_6$ oder H_2PO_3. Molekulargewicht = 162 oder 81.

Frage 711. Was ist von der Unterphosphorsäure zu erwähnen?

Figur 349.



Erkl. 1888. Man legt die einzelnen Phosphorstangen deshalb in Glasröhren, um eine Entzündung der ersteren zu vermeiden.

Erkl. 1889. Die Salzbildung verläuft nach den Gleichungen:

$$H_4P_2O_6 + 4CH_3COONa = Na_4P_2O_6 + 4CH_3COOH$$

Unterphosphorsäure, Essigsaures Natrium, Unterphosphorsaures Natrium, Essigsäure

$$H_4P_2O_6 + 2Na_2CO_3 = Na_4P_2O_6 + 2H_2O + 2CO_2$$

Unterphosphorsäure, Kohlensaures Natrium (Soda), Unterphosphorsaures Natrium, Wasser, Kohlendioxyd

Antwort. Die Unterphosphorsäure ($H_4P_2O_6$) bildet sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Es wird hierbei eine stark saure Flüssigkeit erhalten, welche Phosphorsäure, phosphorige und Unterphosphorsäure enthält und früher „phosphatische Säure" genannt wurde. Dies Säuregemisch stellt man am zweckmässigsten dar, indem man Glasröhren mit Phosphorstangen (siehe Figur 349) in einen Trichter stellt, der in eine Flasche mündet, und das Ganze eine Zeitlang an einem feuchten Ort stehen lässt[1]).

Aus der „phosphatischen Säure" erhält man leicht die Unterphosphorsäure durch Versetzen mit essigsaurem oder kohlensaurem Natrium, wodurch schwerlösliches unterphosphorsaures Natrium gebildet und abgeschieden wird[2]), während die Natriumsalze der anderen Säuren in Lösung bleiben. Um die freie Säure darzustellen, führt man das Natriumsalz mittels essigsauren Bleis in das Bleisalz über und zerlegt dasselbe mit Schwefel-

[1]) Siehe Erkl. 1888.
[2]) „ „ 1889.

Erkl. 1890. Die Umsetzungen erfolgen nach folgenden Gleichungen:

$$Na_4P_2O_6 + 2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3COO}{CH_3COO}\!\!>\!Pb = Pb_2P_2O_6 + 4\,CH_3COONa$$

Unterphosphorsaures Natrium; Essigsaures Blei (Bleizucker); Unterphosphorsaures Blei; Essigsaures Natrium

$$Pb_2P_2O_6 + 2H_2S = 2PbS + H_4P_2O_6$$

Unterphosphorsaures Blei; Schwefelwasserstoff; Schwefelblei; Unterphosphorsäure

Erkl. 1891. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

Unterphosphorsäure; Wasser; Phosphorige Säure; Phosphorsäure

Erkl. 1892. Die Ueberführung der Unterphosphorsäure in Pyrophosphorsäure kann man durch Brom bewirken nach folgender Gleichung:

$$H_4P_2O_6 + 2Br + H_2O = H_4P_2O_7 + 2BrH$$

Unterphosphorsäure; Brom; Wasser; Pyrophosphorsäure; Bromwasserstoff

wasserstoff[1]). Die vom Schwefelblei abfiltrierte Lösung der Säure wird erst über der Flamme und, wenn sie beginnt syrupartig zu werden, unter der Luftpumpe eingedampft. Man erhält eine syrupdicke Flüssigkeit, welche erst beim langen Stehen Krystalle abscheidet.

Dieselben schmelzen bei 55° und bilden mit Wasser die krystallisierenden Verbindungen (Hydrate): $P_2O_6H_4 + H_2O$ und $P_2O_6H_4 + 2H_2O$. Beim Erhitzen geht die Unterphosphorsäure in phosphorige und Phosphorsäure über[2]).

Die Unterphosphorsäure ist eine vierbasische Säure, von welcher alle 4 Reihen Salze, welche Subphosphate oder Hypophosphate genannt werden, bekannt sind. Die Konstitutionsformel der Säure ist ähnlich derjenigen der Pyrophosphorsäure, in welche sie auch durch Aufnahme von Sauerstoff bei vorsichtiger Oxydation übergeht[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1890.
[2]) „ „ 1891.
[3]) „ „ 1892.

47). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff und Halogenen, die sog. Phosphoroxyhaloide.

Frage 712. Was ist über die Oxyhaloide des Phosphors im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Von den Oxyhaloiden des Phosphors sind mit Sicherheit nur folgende Chloride und Bromide bekannt[1]):

a). Phosphoroxychlorid $= POCl_3$
b). Pyrophosphorsäurechlorid $= P_2O_3Cl_4$
c). Phosphoroxybromid $= POBr_3$
d). Phosphoroxybromchlorid $= POCl_2Br$

Alle Phosphoroxyhaloide verdampfen ohne Dissociation und werden von Wasser ausnahmslos in Halogenwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

Erkl. 1893. Jodide der Phosphorsäuren sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

[1]) Siehe Erkl. 1893.

a). Ueber das Phosphoroxychlorid im allgemeinen.

Formel = $POCl_3$. Molekulargewicht = 153,5.

Frage 713. Was kann man von dem Phosphoroxychlorid anführen?

Antwort. Das Phosphoroxychlorid [1], welches ein sehr häufiges Nebenprodukt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyde und Hydrate anderer Elemente ist, lässt sich sehr leicht rein erhalten, indem man Borsäure bei gelinder Wärme auf Phosphorpentachlorid wirken lässt und dann das gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert [2]:

$$\underset{\text{Borsäure}}{2B(OH)_3} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{3PCl_5} = \underset{\text{Bortrioxyd}}{B_2O_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{3POCl_3}$$

Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende und rauchende Flüssigkeit, welche bei 12° ein spezif. Gewicht von 1,7 hat und bei 110° unzersetzt siedet. Mit Metallchloriden bildet das Phosphoroxychlorid wie Phosphorpentachlorid sog. Doppelverbindungen und wird von Wasser unter steigender Wärmeentwickelung zersetzt:

$$\underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4}$$

Erkl. 1894. Das Phosphoroxychlorid wird auch noch: Phosphoroxytrichlorid und Phosphoryltrichlorid genannt.

Erkl. 1895. Das von *Wurtz* 1847 zuerst entdeckte Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) lässt sich unter anderem noch durch Einwirkung von Oxalsäure oder Phosphorpentoxyd auf Phosphorpentachlorid, sowie von Chlornatrium auf Phosphorpentoxyd erhalten:

$$\underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{PCl_5} + \underset{\text{Oxalsäure}}{H_2C_2O_4} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenmonoxyd}}{CO}$$

$$\underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{3PCl_5} + \underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{5POCl_3}$$

$$\underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{2P_2O_5} + \underset{\text{Chlornatrium}}{3NaCl} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3} + \underset{\text{Metaphosphorsaures Natrium}}{3NaPO_3}$$

[1] Siehe Erkl. 1894.
[2] „ „ 1895.

b). Ueber das Pyrophosphorsäurechlorid im allgemeinen.

Formel = $P_2O_3Cl_4$. Molekulargewicht = 251.

Frage 714. Was ist von dem Pyrophosphorsäurechlorid zu erwähnen?

Antwort. Das Pyrophosphorsäurechlorid [1]) entsteht neben Stickstoffdioxyd, Stickstoffoxychlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd, wenn Stickstofftetroxyd zu stark gekühltem Phosphortrichlorid geleitet wird.

Es bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit von 1,58 spezif. Gewicht bei 7°, welche zwischen 210° und

Erkl. 1896. Das von *Geuther* und *Michaelis* zuerst erhaltene Pyrophosphorsäurechlorid ($P_2O_3Cl_4$) wird auch noch: Pyrophosphoryltetrachlorür genannt. — Es hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

[1] Siehe Erkl. 1896.

215° unter teilweisem Zerfall siedet und sich mit Wasser heftig zersetzt:

$$P_2O_3Cl_4 + 5H_2O = 2H_3PO_4 + 4HCl$$

Pyrophosphorsäurechlorid, Wasser, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff

c). Ueber das Phosphoroxybromid im allgemeinen.

Formel = $POBr_3$. Molekulargewicht = 286.

Frage 715. Was ist von dem Phosphoroxybromid zu erwähnen?

Antwort. Das Phosphoroxybromid [1]) bildet sich unter anderem, wenn Oxalsäure auf Phosphorpentabromid wirkt und wenn Phosphorbromchlorid mit Wasser zersetzt wird:

$$PBr_5 + C_2O_4H_2 = POBr_3 + CO_2 +$$

Phosphorpentabromid, Oxalsäure, Phosphoroxybromid, Kohlendioxyd

$$CO + 2HBr$$

Kohlenmonoxyd, Bromwasserstoff

$$3PCl_3Br_2 + 3H_2O = 2POCl_3 +$$

Phosphorbromchlorid, Wasser, Phosphoroxychlorid

$$POBr_3 + 3HCl + 3HBr$$

Phosphoroxybromid, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff

Es stellt gewöhnlich eine blätterige Kristallmasse dar, welche ein spezif. Gewicht von 2,822 hat, bei 55° schmilzt, dann bei 193° bis 195° siedet und von Wasser leicht zersetzt wird:

$$POBr_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HBr$$

Phosphoroxybromid, Wasser, Phosphorsäure, Bromwasserstoff

Auch diese Verbindung hat keine praktische Bedeutung.

Erkl. 1897. Das Phosphoroxybromid ($POBr_3$) wird auch noch: Phosphoryltribromür und Phosphoroxytribromid genannt. Es wurde zuerst von *Gladstone* durch Zerfliessenlassen von Phosphorpentabromid an feuchter Luft erhalten und dann von *Ritter* genauer untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 1897.

d). Ueber das Phosphoroxybromchlorid im allgemeinen.

Formel = $POCl_2Br$. Molekulargewicht = 198.

Frage 716. Was ist von dem Phosphoroxybromchlorid hervorzuheben?

Antwort. Das Phosphoroxybromchlorid ($POCl_2Br$) wird nach *Menschutkin*

erhalten, wenn man Brom auf Aethoxylphosphorchlorür[1]) wirken lässt:

$$POCl_2C_2H_5 + Br_2 = POCl_2Br +$$
Aethoxylphosphorchlorür — Brom — Phosphoroxybromchlorid

$$BrC_2H_5$$
Bromaethyl

Es bildet eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, welche bei 0° ein spezif. Gewicht von 2,059 hat und zwischen 135 und 137° siedet. Mit Wasser zersetzt sich das Phosphoroxybromchlorid entsprechend der Gleichung:

$$POCl_2Br + 3H_2O = H_3PO_4 +$$
Phosphoroxybromchlorid — Wasser — Phosphorsäure

$$2HCl + HBr$$
Chlorwasserstoff — Bromwasserstoff

während es mit wenig Alkohol Aethoxylphosphoroxychlorid bildet:

$$POCl_2Br + C_2H_5OH = POCl_2(OC_2H_5) +$$
Phosphoroxybromchlorid — Alkohol — Aethoxylphosphoroxychlorid

$$HBr$$
Bromwasserstoff

[1]) Siehe die Erkl. 1823 und 1898.

Erkl. 1898. Nach *Geuther* und *Michaelis* bildet das Phosphoroxybromchlorid sich auch bei Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pyrophosphorsäurechlorid und von Chlorbrom auf Phosphoroxybromid:

$$P_2O_3Cl_4 + PBr_5 = 2POCl_2Br + POBr_3$$
Pyrophosphorsäurechlorid — Phosphorpentabromid — Phosphoroxybromchlorid — Phosphoroxybromid

$$POBr_3 + 2BrCl = POCl_2Br + 2Br_2$$
Phosphoroxybromid — Chlorbrom — Phosphoroxybromchlorid — Brom

48). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Frage 717. Was ist über die Verbindbarkeit des Phosphors mit Schwefel im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Wie der Sauerstoff, so vermag auch das ihm nächst verwandte Element, der Schwefel, eine Anzahl Verbindungen mit Phosphor einzugehen. Dieselben sind den Sauerstoffverbindungen analog zusammengesetzt, zum Beispiel:

P_2O_3 und P_2S_3
Phosphortrioxyd — Phosphortrisulfid

P_2O_5 und P_2S_5
Phosphorpentoxyd — Phosphorpentasulfid

$O{=}P(OH)_3$ und $S{=}P(OH)_3$
Phosphorsäure — Thiophosphorsäure

$POCl_3$ und $PSCl_3$
Phosphoroxychlorid — Phosphorsulfochlorid

[1]) Siehe Erkl. 1899.

Erkl. 1899. Die Schwefelverbindungen des Phosphors, von welchen in Betracht gezogen werden:

a) die Phosphorsulfide,
b) die Thiophosphorsäure und
c) das Phosphorsulfochlorid,

bieten nicht das Interesse wie die Sauerstoffverbindungen und werden deshalb kurz abgehandelt.

a). Ueber die Phosphorsulfide im allgemeinen.

Frage 718. Was ist über die Phosphorsulfide zu erwähnen?

Antwort. Phosphor verbindet sich mit Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, leicht beim Erwärmen unter Wasser, mit äusserster Heftigkeit aber beim Erwärmen über 100°. Mit Sicherheit hat man unter den vielen Verbindungen des Schwefels mit Phosphor nur vier als einheitliche, chemische Verbindungen erkannt [1]). Es sind:

Phosphorsesquisulfid = P_4S_3
Phosphortrisulfid = P_2S_3
Phosphortetrasulfid = P_2S_4
Phosphorpentasulfid [2]) = P_2S_5

Diese Sulfide werden erhalten durch Zusammenschmelzen der nach den Formeln gegebenen Mengen Phosphor und Schwefel und Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre. Bei der Anwendung von gewöhnlichem Phosphor geschieht die Vereinigung äusserst heftig, deshalb ist amorpher Phosphor vorzuziehen. Durch Zusatz von Sand zu dem unter Wasser geschmolzenen Gemisch wird die Reaktion gemässigt.

Die Phosphorsulfide sind kristallisierte, gelbe, hoch siedende Körper, welche durch Wasser zu phosphoriger Säure, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt werden [3]).

[1]) Siehe Erkl. 1900.
[2]) „ „ 1901.
[3]) „ „ 1902.

Erkl. 1900. Einheitliche Verbindungen glaubte man früher auch in dem Halbschwefelphosphor P_4S und Einfachschwefelphosphor P_4S_2, den sog. Schwefelphosphiden zu haben. Diese flüssigen Körper sind jedoch nur mechanische Gemenge, Auflösungen von Schwefel in Phosphor. Durch Erhitzen dieser Flüssigkeiten erhält man unter heftiger Reaktion rote, feste Körper, welche man als die dem roten Phosphor entsprechende Modifikation ansah, nach neueren Untersuchungen aber Gemische von amorphem Phosphor mit Phosphortrisulfid sind. Auch der Sechsfach- und Zwölffachschwefelphosphor sind keine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge.

Erkl. 1901. Die Wörter sesqui, tri, tetra, penta bedeuten anderthalbfach, dreifach, vierfach und fünffach, also P_4S_3 = anderthalbfach Schwefelphosphor, das heisst mit P_2 sind $1\frac{1}{2}$ S verbunden.

Erkl. 1902. Die Zersetzungen der Phosphorsulfide durch Wasser verlaufen gemäss folgenden Gleichungen:

$$P_2S_3 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 3H_2S$$
Phosphortrisulfid, Wasser, Phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$$
Phosphorpentasulfid, Wasser, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff

b). Ueber die Sulfo- oder Thiophosphorsäure im allgemeinen.

Formel = $PS(OH)_3$. Molekulargewicht = 114.

Frage 719. Was ist über die Thiophosphorsäure zu erwähnen?

Antwort. Wie das Phosphorpentoxyd als Anhydrid der Phosphorsäure aufzufassen ist, indem es mit Wasser in dieselbe übergeht, so ist auch das Phosphorpentasulfid (P_2S_5) als das Anhydrid (Sulfanhydrid) einer Säure, der Thiophosphorsäure [$PS(OH)_3$] anzusehen, deren Salze sich bilden, wenn Phosphor-

pentasulfid in Alkalien aufgelöst [1]) oder Phosphorsulfochlorid mit überschüssiger Natriumhydroxydlösung im Wasserbade erwärmt wird:

$$P_2S_5 + 6NaOH = 2PS(ONa)_3 + 3SH_2$$

Phosphorpentasulfid, Natriumhydroxyd, Thiophosphorsaures Natrium, Schwefelwasserstoff

$$PCl_3S + 6NaOH = PS(ONa)_3 + 3NaCl + 3H_2O$$

Phosphorsulfochlorid, Natriumhydroxyd, Thiophosphorsaures Natrium, Chlornatrium, Wasser

Erkl. 1903. Das Phosphorpentasulfid müsste als Sulfanhydrid mit Wasser in Thiophosphorsäure übergehen. Dass dies nicht geschieht, sondern die Reaktion nach der in Erkl. 1902 angebenen Weise verläuft, beruht auf der Unbeständigkeit der Thiophosphorsäure, welche im Augenblick des Entstehens auch sogleich zerfällt. Die Salze der Thiophosphorsäure sind jedoch beständig und können nach nebenstehenden Gleichungen erhalten werden.

Aus den Salzen kann die Thiophosphorsäure nicht abgeschieden werden, indem sie im freien Zustand sich in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff und zum Teil auch in phosphorige Säure und freien Schwefel zersetzt:

$$PS(OH)_3 + H_2O = PO(OH)_3 + H_2S$$

Thiophosphorsäure, Wasser, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff

$$2PS(OH)_3 = 2P(OH)_3 + S_2$$

Thiophosphorsäure, Phosphorige Säure, Schwefel

(Siehe Erkl. 1904.)

Erkl. 1904. Ausser der Thiophosphorsäure $PS(OH)_3$ kennt man auch noch Salze, welche sich von Phosphorsäuren ableiten, in denen mehrere bis sämtliche Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, zum Beispiel:

Dithiophosphorsaures Natrium $S = P \begin{matrix} -SNa \\ -ONa \\ -ONa \end{matrix}$

[1]) Siehe Erkl. 1903.

c). Ueber das Phosphorsulfochlorid im allgemeinen.

Formel = $PSCl_3$. Molekulargewicht = 169,5.

Frage 720. Was kann man von dem Phosphorsulfochlorid anführen?

Antwort. Wirkt Phosphorpentasulfid auf Phosphorpentachlorid, so entsteht das dem Phosphoroxychlorid entsprechende Phosphorsulfochlorid [1]):

$$P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$$

Phosphorpentasulfid, Phosphorpentachlorid, Phosphorsulfochlorid

Es bildet eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,631

Erkl. 1905. Das Phosphorsulfochlorid, auch Chlorschwefelphosphor genannt, wurde zuerst von *Serullas* durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorpentachlorid dargestellt:

$$PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl$$

Phosphorpentachlorid, Schwefelwasserstoff, Phosphorsulfochlorid, Chlorwasserstoff

Es bildet sich aber auch Phosphorsulfochlorid, wenn Phosphorpentachlorid auf Schwefel-

[1]) Siehe Erkl. 1905.

kohlenstoff oder auf Schwefelantimon reagiert:

$$\underset{\text{Phosphor-pentachlorid}}{2PCl_5} + \underset{\text{Schwefel-kohlenstoff}}{CS_2} = \underset{\text{Phosphor-sulfochlorid}}{2PSCl_3} + \underset{\text{Kohlenstoff-tetrachlorid}}{CCl_4}$$

$$\underset{\text{Phosphor-pentachlorid}}{3PCl_5} + \underset{\text{Schwefel-antimon}}{Sb_2S_3} = \underset{\text{Antimon-trichlorid}}{2SbCl_3} + \underset{\text{Phosphor-sulfochlorid}}{3PSCl_3}$$

Erkl. 1906. Ausser dem Phosphorsulfochlorid sind noch folgende Chloride und Bromide der Sulfophosphorsäure oder sog. Phosphorthiohaloide bekannt:

Phosphorsulfobromid = $PSBr_3$
Phosphorsulfobromchlorid = $PSBr_2Cl$
Pyrophosphorsulfobromid = $P_2S_3Br_4$.

spezif. Gewicht bei 22°, die in der Kälte angenehm aromatisch, in der Wärme aber scharf und reizend riecht und sich mit Wasser allmählich zersetzt:

$$\underset{\text{Phosphor-sulfochlorid}}{PSCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Phosphor-säure}}{H_3PO_4} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl}$$

(Siehe Erkl. 1906.)

49). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit Selen.

Frage 721. Was ist über die Verbindbarkeit des Phosphors mit Selen im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1907. Als chemische Verbindungen des Phosphors mit Selen wurden bisher betrachtet:

Halb-Selenphosphor = P_4Se
Einfach-Selenphosphor = P_2Se
Dreifach-Selenphosphor = P_2Se_3
Fünffach-Selenphosphor = P_2Se_5

wovon P_4Se ein dunkelgelbes, selbstentzündliches Oel, P_2Se eine feste, hellrote, sublimierbare, P_2Se_3 und P_2Se_5 dunkelrote Massen bilden. Es dürften aber kaum alle diese Körper als einheitliche Verbindungen aufzufassen sein (siehe Erkl. 1900).

Antwort. Phosphor und Selen lassen sich in jedem Verhältnis und gefahrlos zusammenschmelzen. Bei wenig Selen entsteht eine dunkelgelbe Flüssigkeit und bei viel Selen eine dunkelbraune, glänzende Masse.

Die Selenverbindungen des Phosphors sind in den meisten Beziehungen den analogen Phosphorsulfiden ähnlich und bieten auch wie diese kein besonderes Interesse [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1907.

50). Ueber die chemischen Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff.

Frage 722. Was ist über die Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff zu erwähnen?

Antwort. Verbindungen, welche nur Phosphor und Stickstoff enthalten, sind noch nicht dargestellt worden, und von den anderen Phosphorstickstoffverbindungen sind nur die Amide der Phosphorsäure gut untersucht [1]), besonders die Phosphaminsäure und das Phosphorsäuretriamid, deren Beziehungen zur Phosphorsäure durch folgende Formeln erläutert wird:

[1]) Siehe Erkl. 1908.

$$O{=}P\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix};\quad O{=}P\begin{matrix}-NH_2\\-OH\\-OH\end{matrix};\quad O{=}P\begin{matrix}-NH_2\\-NH_2\\-NH_2\end{matrix}$$

Phosphorsäure — Phosphaminsäure — Phosphorsäuretriamid

Die **Phophaminsäure** $= PO(NH_2)(OH)_2$ bildet sich aus Phosphorpentoxyd und Ammoniak und stellt eine syrupartige, sehr leicht lösliche und zersetzliche Masse dar.

Das **Phosphorsäuretriamid** $= PO(NH_2)_3$ entsteht aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak und stellt eine weisse Masse dar.

Ausser diesen Amiden kennt man noch eine Reihe komplizierterer Stickstoffverbindungen, welche wie auch die Amide der Pyrophosphorsäure wenig interessieren.

Mit „**Phospham**“ [1]) bezeichnet man einen weissen, unlöslichen Körper, welcher beim Einleiten von Ammoniak in Phosphorchlorür entsteht, und dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist.

Neben dem Phospham entsteht **Chlorphosphorstickstoff** $= P_3N_3Cl_6$, ein in Prismen kristallisierender, in Alkohol und Aether löslicher Körper.

[1]) Siehe Erkl. 1909.

Erkl. 1908. Unter Säureamiden versteht man Verbindungen, welche an Stelle der Hydroxylgruppe OH (siehe Erkl. 1853) die Amidogruppe NH_2 enthalten, zum Beispiel:

Carbaminsäure $CO\begin{matrix}<NH_2\\<OH\end{matrix}$ ist eine Kohlensäure $CO\begin{matrix}<OH\\<OH\end{matrix}$, in welcher an Stelle von 1OH die Gruppe NH_2 getreten ist (siehe Erkl. 952). Ferner:

$$SO_2\begin{matrix}<OH\\<OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad SO_2\begin{matrix}<NH_2\\<OH\end{matrix}$$

Schwefelsäure — Sulfaminsäure

Erkl. 1909. Der Name „Phospham“ ist durch Zusammenziehung von Phosphor und Ammoniak gebildet.

N. Ueber das Arsen.

Symbol = As. Atomgewicht = 75. (Drei- und fünfwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Arsens im allgemeinen.

Frage 723. Wie findet sich das Arsen in der Natur?

Antwort. Das Arsen [1]) kommt in der Natur sehr verbreitet vor. Gediegen oder frei findet es sich namentlich im böhmischen und sächsischen Erzgebirge und am Harz als Scherben- oder Näpfchenkobalt, sog. Fliegenstein, in Verbindung mit Schwefel als Rauschgelb, Operment oder Auripigment $= As_2S_3$, als Realgar oder Sandarach $= As_2S_2$; mit Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 1910.

Erkl. 1910. Der Name „Arsen“, welcher schon *Dioskorides*, ein Arzt, der zu *Neros* Zeiten gelebt hat, erwähnt, wird abgeleitet von ἄρσην (arsân) = stark, kräftig, und εἴκειν (eikein) = ähnlich sein, oder von ὁ ἄρσην (ho arsân) = der Mann und νικᾶν (nikan) = töten; also eine Substanz, welche einen starken Mann tötet. — In fremden Sprachen führt das Arsen unter anderen die Bezeichnungen: lateinisch = Arsenum, Arsenicum, Arsenium, Regulus

arsenici, Arsenicum metallicum, Cobaltum cristallisatum; englisch = Arsenicum; französisch = Arsénic, arsénic noir; arabisch = Zarnick; chinesisch = Pe-Szan; türkisch = Zirnik. Im Handel hat das Arsen folgende Namen: Arsenik, Fliegenstein (Fliegengift), Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Cobaltum etc. Es ist wichtig dies zu wissen, indem diese Namen sehr leicht Veranlassung zu Verwechslungen mit dem Element „Kobalt" (Co) und seinen Verbindungen geben können.

Erkl. 1911. Von den natürlich vorkommenden Arsensäuresalzen sind hervorzuheben: Pharmakolith = $(HCaAsO_4)_2 + 5H_2O$, Kobaltblüte = $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, Strahlerz = $Cu_3(AsO_4)_2 + 3Cu(OH)_2$, Mimetisit = $3Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$, etc.

als Arsenikblüte = As_2O_3 und als arsensaure Salze[1]) und mit Metallen hauptsächlich als Arsenkies (Arsenikkies, Mispickel) = $FeS_2 + FeAs_2$, als Arseneisen oder Arsenikalkies = $FeAs_2$ und Fe_2As_3; im Glanzkobalt = CoSAs, im sogen. Kupfernickel = NiAs, im Speisekobalt = $CoAs_2$, etc.

Auch im Meerwasser und in vielen Mineralquellen sind deutliche Spuren von Arsen enthalten, so im Kochbrunnen zu Wiesbaden, in der Elisabethquelle zu Bad Homburg und in vielen anderen Mineralwassern.

[1]) Siehe Erkl. 1911.

2). Ueber die Darstellung des Arsens im allgemeinen.

Frage 724. Wie wird das Arsen gewonnen?

Antwort. Erhitzt man Arsenikkies, eine Verbindung von Schwefeleisen mit Arseneisen ($FeS_2 + FeAs_2$), so sublimiert Arsen ab und Schwefeleisen bleibt zurück:

$$\underset{\text{Arsenikkies}}{2(FeS_2 + FeAs_2)} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{4FeS} + \underset{\text{Arsen}}{As_4}$$

Das Arsen wird daher im grossen gewonnen, indem eine Reihe von Thonretorten, welche mit Arsenikkies gefüllt sind und in aus zusammengerolltem Schwarzblech gebildete Röhren münden, in einem sog. Galeerenofen[1]) stark erhitzt werden. Das Arsen sublimiert dann in die vorgelegten Blechröhren, welche nach beendeter Destillation vorsichtig auseinander gebogen und entleert werden. Man erhält so das rohe Arsen als graues Pulver oder metallisch-kristallinische Masse[2]).

[1]) Siehe Figur 332.
[2]) „ Erkl. 1912.

Erkl. 1912. Um chemisch reines Arsen (As) zu erhalten, erhitzt man am besten ein inniges Gemisch von Arsentrioxyd mit feinstem Holzkohlenpulver oder verbranntem Weinstein:

$$\underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{3C} = \underset{\text{Arsen}}{2As} + \underset{\text{Kohlenmonoxyd}}{3CO}$$

Es sublimiert dann reines Arsen und etwas Arsentrioxyd über, welch letzteres durch Schütteln mit Chlorwasser leicht aus dem Arsen entfernt werden kann.

Um käufliches Arsen in vollkommen metallglänzendes überzuführen, bringt man nach *Ludwig* in eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre zuerst etwas Jod und dann Roharsen, erhitzt hierauf die Röhre mässig, indem man dieselbe mit dem zugeschmolzenen Ende aufrecht in ein Sandbad stellt. Es sublimiert dann in der Röhre Arsenjodid und Arsenoxyjodid nach oben und unten bleibt schön metallglänzendes Arsen zurück.

3.) Ueber die Eigenschaften des Arsens im allgemeinen.

Frage 725. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich hauptsächlich das Arsen?

Antwort. Das Arsen (As) tritt ähnlich wie Schwefel, Selen und Phosphor in verschiedenen allotropen Modifika-

tionen auf, welche sich leicht ineinander überführen lassen.

Wird reines Arsen im Wasserstoffstrome sublimiert, so setzt sich in der Nähe der erhitzten Stelle (oberhalb 220°) grauweisses, stark metallglänzendes und kristallisiertes, etwas weiter entfernt (zwischen 220 und 210°) amorphes, schwarzes und am Ende der Sublimationsröhre (unterhalb 210°) amorphes, dunkelgelbes und graues Arsen ab.

Das metallische oder gewöhnliche Arsen kristallisiert in stahlgrauen, stark metallglänzenden, spitzen Rhomboëdern von 5,727 spezif. Gewicht bei 14°, und das amorphe, nichtmetallische, schwarze und glasglänzende, bezw. dunkelgelbe oder graue Arsen kristallisiert nicht, hat ein spezif. Gewicht von 4,71 bei 14° und geht beim allmählichen Erhitzen bei 360° plötzlich und unter starker Wärmeentwicklung in die metallische Modifikation über.

Unter Luftabschluss erhitzt, beginnt das Arsen bei 450° zu sublimieren[1]) und verwandelt sich bei 700°, ohne vorher zu schmelzen, in citronengelben und knoblauchartig riechenden Dampf, während es unter erhöhtem Druck, z. B. in zugeschmolzener Röhre, bei sichtbarer Rotglut schmilzt und dann beim Erkalten zu mettalischem Arsen kristallinisch erstarrt.

Bei Zutritt der Luft über 180° erhitzt, entzündet sich das Arsen und verbrennt unter Verbreitung des charakteristischen Knoblauchgeruches mit fahler, bläulich weisser Flamme[2]) zu Arsentrioxyd:

$$\underset{\text{Arsen}}{As_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2} = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{2As_2O_3}$$

Von Wasser wird das Arsen nicht gelöst, wirkt aber dennoch sehr giftig, indem es bei gleichzeitiger Anwesenheit von atmosphärischer Luft zu löslichem und äusserst giftigem Arsentrioxyd oxydiert wird[3]).

Erkl. 1913. Die Sublimationsfähigkeit des Arsens lässt sich wie folgt demonstrieren: Man bringt in eine ca. 25 cm lange sog. Verbrennungsröhre etwas Arsen und leitet trockenes Kohlendioxydgas über dasselbe. Ist dann alle atmosphärische Luft aus der Röhre verdrängt, so erhitzt man die letztere an der Stelle, wo sich das Arsen befindet, durch eine kräftige Gasflamme. Es verflüchtigt sich dann das Arsen und setzt sich in der Röhre stromabwärts teils als metallisch glänzendes, teils als bleigraues und teils als schwarzes Sublimat wieder ab.

Erkl. 1914. Wird auf einem Stück Eisenblech etwas Arsen an der Luft stark erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit kaum sichtbarer Flamme zu Arsentrioxyd, welches einen dichten weissen Rauch bildet. Bringt man aber in einem Eisenlöffelchen befindliches, stark erhitztes oder mit einem Stückchen brennenden Feuerschwamm versehenes Arsen, wie in dem Experiment 20 gezeigt ist, in ein mit reinem Sauerstoff gefülltes Glasgefäss, so verbrennt das Arsen mit äusserst heller, weisser und intensiv leuchtender Flamme.

Erkl. 1915. Auf der Oxydation von feuchtem Arsen oder sog. Fliegenstein zu löslichem Arsentrioxyd beruht auch seine Anwendung als Fliegengift. Es sind nämlich alle löslichen Arsenverbindungen heftige Gifte. Das Arsen wird aber auch von einigen fetten Oelen beim Erhitzen in reichlicher Menge aufgenommen.

---

[1]) Siehe Erkl. 1913.
[2]) „ „ 1914.
[3]) „ „ 1915.

Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure greifen das Arsen wenig und nur bei Gegenwart von Sauerstoff an, während konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure dasselbe leicht und heftig oxydieren [1]).

Das Arsen vermag sich mit den meisten Elementen direkt zu verbinden, besonders leicht mit den Halogenen, namentlich mit Chlor und zwar unter Feuererscheinung [2]).

Erkl. 1916. Die Oxydation des Arsens durch konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} + \underset{\text{Arsen}}{2As} = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{3SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Arsen}}{2As} = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO}$$

[1]) Siehe Erkl. 1916.
[2]) „ Experiment 179.

4). Ueber die Verwertung des Arsens im allgemeinen.

Frage 726. Was ist über die Verwertung des Arsens zu bemerken?

Antwort. Das Arsen findet nur eine beschränkte Nutzanwendung. Es dient zur Darstellung einiger Metalllegierungen, so zur Bereitung des Schrotmetalls, indem es dem Blei ausser grösserer Härte die Eigenschaft verleiht, kugelförmige Tropfen zu bilden, und ferner zur Erzeugung eines stark glänzenden Lichtes, des sog. Indischen Feuers in der Feuerwerkerei.

5). Ueber die Entdeckung des Arsens im allgemeinen.

Frage 727. Was ist von dem Arsen in geschichtlicher Beziehung erwähnenswert?

Antwort. Im 4. Jahrhundert bezeichnete *Aristoteles* das natürliche Schwefelarsen mit σανδαράχη (sandarachae), *Theophrastes* mit ἀρσενικόν (arsenikon).

Im 8. Jahrhundert erwähnte *Geber* den weissen Arsenik, spricht aber auch von einem „arsenicum metallicum", während im 11. Jahrhundert *Avecenna* auf die Giftigkeit desselben aufmerksam macht [1]).

Die Darstellung von metallischem Arsen durch Sublimation lehrten 1675 *Lemery*, 1694 *Schröder*, 1725 *J. F. Henckel* und 1733 *G. Brand*, welch letzterer auch zeigte, dass das Arsen als ein wahres Halbmetall und der „weisse Arsenik" als dessen „Kalk" (As_2O_3) zu betrachten sei.

Erkl. 1917. *Dioskorides* und *Plinius* waren die giftigen Eigenschaften des Arsens noch nicht bekannt.

[1]) Siehe Erkl. 1917.

51). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Frage 728. Was ist über die Hydrüre des Arsens im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1918. Eine dem flüssigen Phosphorwasserstoff entsprechende Verbindung von der Formel = As_2H_4 ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Man kennt nur ein organisches Derivat derselben und zwar eine vollständig methylierte Verbindung = $As_2(CH_3)_4$, das Kakodyl, eine furchtbar wiederlich riechende und gefährliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft von selbst entzündet und äusserst giftig wirkt.

Antwort. Arsen und Wasserstoff lassen sich nur indirekt und zwar in zwei [1]) Verhältnissen miteinander zu folgenden Hydrüren vereinigen:

1). Gasförmiger Arsenwasserstoff = AsH_3
2). Fester Arsenwasserstoff = As_2H_2

[1]) Siehe Erkl. 1918.

1). Ueber den gasförmigen Arsenwasserstoff oder das Arsentrihydrür im allgemeinen.

Formel = AsH_3. Molekulargewicht = 78.

Frage 729. Wie kann das Arsenwasserstoffgas erhalten werden?

Erkl. 1919. Da das Arsenwasserstoffgas ein äusserst gefährliches Gift ist, indem selbst die kleinste eingeatmete Menge höchst nachteilig wirkt, so muss man beim Experimentieren mit demselben, namentlich mit dem reinem aus Zinkarsenid oder Arsennatrium entwickelten äusserst vorsichtig sein. So starb *Gehlen* infolge Einatmen dieses Gases.

Erkl. 1920. Auch durch organische Stoffe werden manche arsenigsaure Salze, so auch das Schweinfurter Grün, mit welchem früher und ab und zu an verschiedenen Orten auch noch jetzt Tapeten bemalt werden, unter Entwickelung von Arsenwasserstoffgas reduziert. Es kommen daher in der Luft von Zimmern, welche mit derartig gefärbten Tapeten bekleidet sind, stets deutliche Spuren von Arsenwasserstoff vor, und besonders wenn durch Feuchtigkeit die Fäulnis begünstigt wird, indem sich dann auch noch nascenter Wasserstoff bilden kann. Es ist daher auch die Aufbewahrung von ausgestopften und mit Arsenpräparaten konservierten Tieren in bewohnten Räumen durchaus nicht ungefährlich.

Antwort. Zersetzt man eine aus gleichen Teilen Zink und Arsen zusammengeschmolzene Legierung, sog. Zinkarsenid (As_2Zn_3) durch Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, so entwickelt sich Arsenwasserstoff [1]):

$$\underset{\text{Arsenzink}}{As_2Zn_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{2AsH_3} + \underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{3ZnSO_4}$$

Bringt man zu Zink und verdünnter Schwefelsäure [2]) eine Auflösung von Arsentrioxyd, Arsensäure oder einer Verbindung der arsenigen Säure oder Arsensäure, so werden dieselben durch nascierenden Wasserstoff unter Bildung von Arsenwasserstoffgas reduziert [3]):

$$\underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6H_2} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{2AsH_3}$$

$$\underset{\text{Arsensäure}}{H_3AsO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H_2} = \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{AsH_3}$$

[1]) Siehe Erkl. 1919.
[2]) „ Antwort der Frage 80.
[3]) „ Erkl. 1920.

In reinem Zustand wird das Arsentrihydrür erhalten, wenn Arsennatrium[1]) mit Wasser oder sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird:

$$AsNa_3 + 3H_2O = AsH_3 + 3NaOH$$
Arsennatrium, Wasser, Arsenwasserstoffgas, Natriumhydroxyd

$$AsNa_3 + 3HCl = AsH_3 + 3NaCl$$
Arsennatrium, Chlorwasserstoff, Arsenwasserstoffgas, Chlornatrium

[1]) Siehe Erkl. 1921.

Erkl. 1921. Das Arsennatrium wird erhalten, wenn Natrium in einem Strome von Arsenwasserstoffgas erhitzt wird, welches man aus rohem Zinkarsenid mittels Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

Frage 730. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich hauptsächlich das Arsenwasserstoffgas?

Antwort. Das Arsenwasserstoffgas oder Arsentrihydrür bildet ein furchtbar giftiges[1]), farbloses Gas mit widerlichem, knoblauchartigem Geruch und 2,695 spezif. Gewicht bei 0°.

Unter dem gewöhnlichen Luftdruck kondensiert es sich bei — 30 bis — 40° zu einer farblosen und leichtbeweglichen, bei — 110° noch nicht erstarrenden Flüssigkeit.

Gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält es sich ziemlich indifferent und wird von Wasser nur in geringer Menge absorbiert[2]).

Es lässt sich an der Luft entzünden und verbrennt mit fahler, bläulich-weisser Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches zu Arsentrioxyd und Wasser, bei starker Abkühlung der Flamme oder bei ungenügendem Luftzutritt unter Abscheidung von Arsen[3]):

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$
Arsenwasserstoffgas, Sauerstoff, Arsentrioxyd, Wasser

$$4AsH_3 + 3O_2 = As_4 + 6H_2O$$
Arsenwasserstoffgas, Sauerstoff, Arsen, Wasser

und mit reinem Sauerstoff vermischt unter Explosion.

Das Arsenwasserstoffgas dissoziiert sich leicht. Wird es z. B. durch eine Glas-

[1]) Siehe Erkl. 1922.
[2]) „ „ 1923.
[3]) „ „ 1924.

Erkl. 1922. Es genügt das Einatmen weniger Blasen des reinen Arsenwasserstoffs, um den Tod herbeizuführen.

Erkl. 1923. Von Wasser und Alkalihydraten wird das Arsentrihydrür langsam zersetzt. Von konzentrierten Säuren wird das Gas im allgemeinen in Wasserstoff und Arsen zerlegt. Konzentrierte Schwefelsäure bildet mit demselben auch Arsensulfid, konzentrierte Chlorwasserstoffsäure: Arsenchlorid, während es von Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert wird.

Erkl. 1924. Hält man in die Flamme von arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoffgas, welches aus Zink, verdünnter Schwefelsäure und einer kleinen Menge von Arsentrioxyd erhalten wird, eine Porzellanscherbe, so entsteht auf letzterer ein brauner oder schwarzbrauner, glänzender Flecken von ausgeschiedenem Arsen (Arsenspiegel). Man benützt diese Erscheinung zum Nachweis von kleinen Arsenmengen. Da aber Antimonwasserstoff einen ähnlichen dunklen metallisch glänzenden Spiegel erzeugt, so muss man den letzteren noch weiter untersuchen, indem man ihn mit einem Tropfen wässeriger Lösung von unterchlorigsaurem Natrium befeuchtet. Bleibt dann der Flecken unverändert, so besteht derselbe aus Antimon, und verschwindet derselbe, so bestand er aus Arsen;

$$As_4 + 6NaClO = 2As_2O_3 + 6NaCl$$
Arsen, Unterchlorigsaures Natrium, Arsentrioxyd, Chlornatrium

Erkl. 1925. Leitet man Arsenwasserstoffgas in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich Silber als schwarzes Pulver aus und Arsentrioxyd bleibt in der gleichzeitig entstandenen, verdünnten Salpetersäure gelöst:

$$\underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{2AsH_3} + \underset{\text{Salpetersaures Silber}}{12AgNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Silber}}{6Ag_2} +$$

$$\underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{12HNO_3}$$

In entsprechender Weise wird von dem Arsenwasserstoffgas aus einer Lösung von Goldchlorid metallisches Gold abgeschieden.

Erkl. 1926. Kommt Chlor mit Arsenwasserstoff zusammen, so bilden sich Chlorwasserstoff und Arsentrichlorid:

$$\underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{AsH_3} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl} + \underset{\text{Arsentrichlorid}}{AsCl_3}$$

Erkl. 1927. Die Einwirkung des Arsentrihydrürs auf die Metalle und auf die Oxyde und Salze derselben wird durch folgende Gleichungen erläutert:

$$\underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{2AsH_3} + \underset{\text{Natrium}}{3Na_2} = \underset{\text{Arsennatrium}}{2AsNa_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2}$$

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{3CuO} + \underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{2AsH_3} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Arsenkupfer}}{As_2Cu_3}$$

$$\underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{2AsH_3} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer}}{3CuSO_4} = \underset{\text{Arsenkupfer}}{As_2Cu_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4}$$

Erkl. 1928. Das Arsenwasserstoffgas (AsH_3) wurde 1775 von *Scheele* entdeckt.

röhre geleitet, welche an einer Stelle bis zur schwachen Rotglut erhitzt ist, so setzt sich hinter derselben ein teilweis spiegelnder Ring von freiem Arsen ab.

Von leicht Sauerstoff abgebenden Verbindungen wird das Arsenwasserstoffgas oxydiert. Hierbei wird der Wasserstoff zu Wasser und bei reichlicher Menge von Oxydationsmittel auch das Arsen zu Arsentrioxyd oxydiert[1].

Auch von den Halogenen wird das Arsentrihydrür zersetzt und zwar besonders energisch und unter Explosion durch Chlor[2].

Wird Arsenwasserstoffgas über erhitzte Metalle geleitet, so entstehen Metallarsenide und freier Wasserstoff, während die Oxyde, Haloide und Salze der meisten Metalle mit demselben Arsenmetalle und Wasser oder freie Säure bilden[3].

Im allgemeinen sind die chemischen Eigenschaften des Arsenwasserstoffgases den des Schwefelwasserstoffs ähnlich[4].

[1] Siehe Erkl. 1925.
[2] „ „ 1926.
[3] „ „ 1927.
[4] „ „ 1928.

Frage 731. Wie kann man die Dissociation des Arsenwasserstoffs durch Wärme experimentell zeigen?

Figur 350.

Antwort. Experiment 324. Man verbinde, wie in der Figur 350 dargestellt ist, das kleine mit etwas reinem Zink versehene Glaskölbchen a mit der Clorcalciumröhre b und letztere mit der an einigen Stellen ausgezogenen, schwer schmelzbaren Leitungsröhre c. Hierauf giesse man durch die Trichterröhre etwas reine, verdünnte Schwefelsäure zu dem Zink im Entwickeler a, erhitze dicht vor der Verengung die Röhre c zum schwachen Glühen und entzünde nach einer Weile das entweichende Wasserstoffgas. Es bildet sich dann weder in der Röhre c noch auf einer in das Gasflämmchen gehaltenen Porzellanschale ein dunkler Anflug. Spült man aber durch die Trichter-

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.



Das **vollständige**

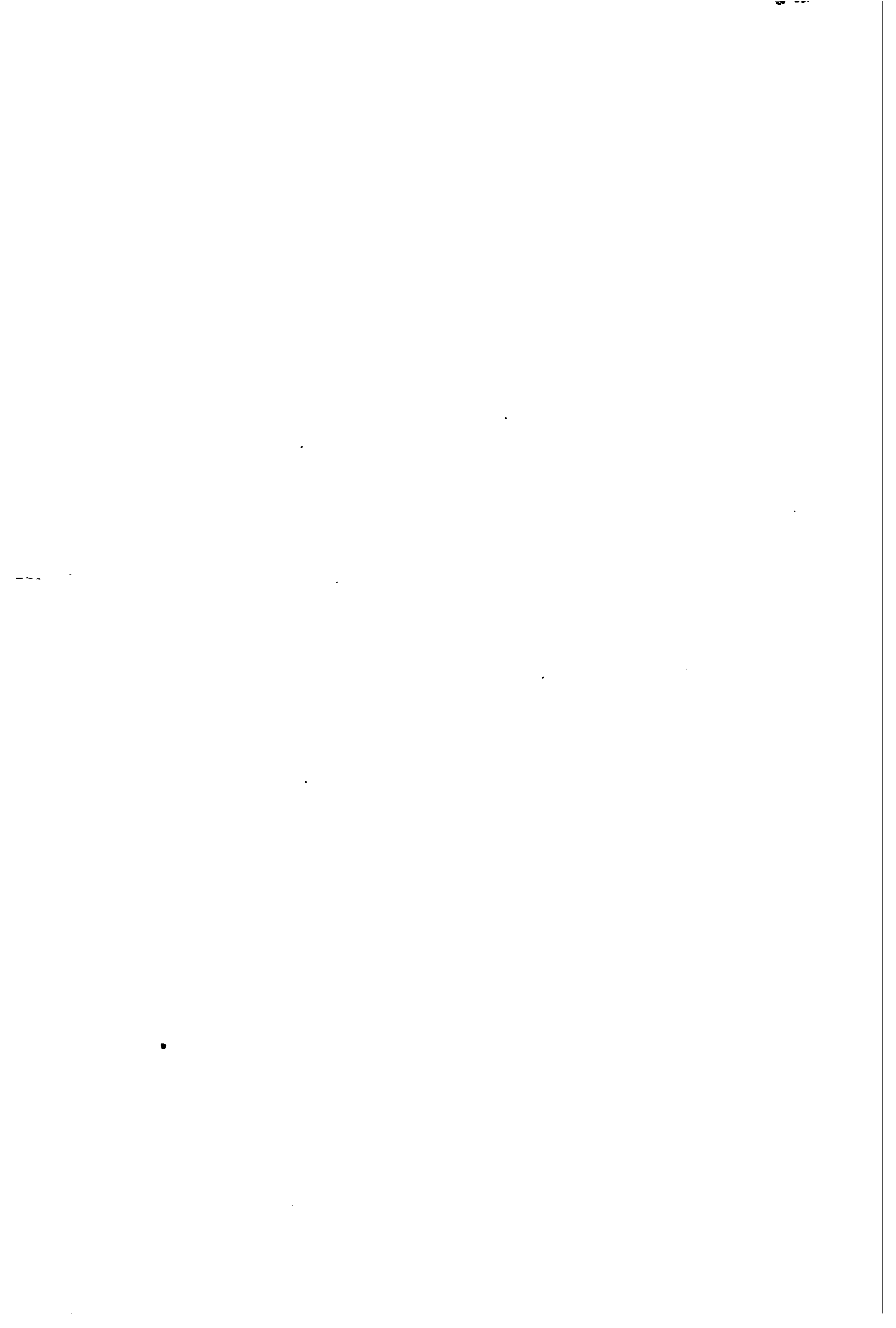
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

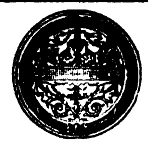
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



627. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 584. — Seite 705—720.
Mit 1 Figur.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 584. — Seite 705—720. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven** Zeichnens etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-**Frei**willige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer**, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1929. Die Wasserstoffflamme verändert bei dem Experiment 324 auch fast augenblicklich etwas die Farbe, sobald die arsenhaltige Verbindung in den Wasserstoffentwickeler gebracht wird. — Die Bildung des Gemisches von Arsenwasserstoff- und Wasserstoffgas kann man durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Zink}}{6 + a(Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4)} + \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} = 6 + \underset{\text{schwefelsaures Zink}}{aZnSO_4} +$$

$$\underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Arsenwasserstoffgas}}{2AsH_3} + \underset{\text{Freier Wasserstoff}}{aH_2}$$

oder:

$$aZn + aH_2SO_4 + As_2O_3 = aZnSO_4 + 3H_2O + 2AsH_3 + (a - 6)H_2$$

Erkl. 1930. Das Verfahren, geringe Spuren von Arsen in der Weise nachzuweisen, dass man dasselbe durch nascierenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff überführt und dann das Gasgemisch durch eine stellenweise auf schwache Rotglut erhitzte Röhre leitet (*Berzelius*) oder das Gas entzündet und dann in die Flamme eine Porzellanschale hält (*Marsh*), nennt man das Berzelius-Marsh'sche Verfahren und die in der Figur 350 dargestellte Vorrichtung einfach: Marsh'scher Apparat (siehe Erkl. 1931). Es ist diese allgemein eingeführte Methode des Arsennachweises so genau, dass sich mittels derselben noch $^1/_{100}$ mg Arsen deutlich nachweisen lassen.

Erkl. 1931. *James Marsh* ist 1790 in London geboren und am 21. Juni 1846 in Woolwich gestorben.

röhre auch nur eine kleine Menge Arsentrioxyd, Schweinfurter Grün oder einer anderen arsenhaltigen Verbindung, so entwickelt sich sofort[1]) Arsenwasserstoffgas, welches zum Teil, indem es die erhitzte Röhre, und zum Teil, indem es die heisse Wasserstoffflamme passiert, dissociiert wird und infolgedessen entsteht in der Glasröhre, dicht hinter der erhitzten Stelle eine dunkle, ringförmige Ablagerung von Arsen und auf dem Porzellanschälchen ein deutlicher, braun bis schwarz gefärbter Arsenspiegel[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1929.
[2]) „ „ 1930.

2). Ueber den festen Arsenwasserstoff im allgemeinen.

Formel = As_2H_2. Molekulargewicht = 152.

Frage 732. Was ist von dem festen Arsenwasserstoff anzuführen?

Antwort. Der feste oder starre Arsenwasserstoff (As_2H_2) entsteht nach *Wiederhold* und bleibt als rotes Pulver zurück, wenn eine feingekörnte Legierung von 1 Teil Arsen und 5 Teilen Zink mit Säure zersetzt wird, und nach *Janowsky* als sammetartiges, braunes Pulver unter gleichzeitiger Entwickelung von Arsentrihydrür, wenn Kalium- oder Natriumarsenid (K_3As oder Na_3As) mit Wasser zersetzt werden[1]).

Er dissociiert sich bei 200°, verglimmt beim Erhitzen an der Luft und wird durch freies Halogen entzündet.

[1]) Siehe Erkl. 1932.

Erkl. 1932. Nach *Blondlo* scheidet sich auch fester Arsenwasserstoff ab, wenn im Marsh'schen Apparat Salpetersäure vorhanden ist, oder wenn durch eine Lösung von Silbernitrat gasförmiger Arsenwasserstoff geleitet, dann das Silber mit Chlornatrium ausgefällt, hierauf die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und nun mit metallischem Zink in Berührung gebracht wird. Es soll sich dann fester Arsenwasserstoff auf dem Zink in Flocken abscheiden.

52). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit den Halogenen, die sog. Arsenhaloide.

Frage 733. Was ist über die Verbindbarkeit des Arsens mit den Halogenen im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Mit den Halogenen verbindet sich das Arsen sehr leicht direkt und unter erheblicher Wärmeentwickelung. Das Arsen vermag aber, trotz seiner Pentavalenz, sich nur mit 3 Halogenatomen zu vereinigen [1]). Es sind bis jetzt auch nur folgende Trihaloide des Arsens bekannt, welche ausnahmslos in hohem Grade giftig sind:

1). Arsentrichlorid $= AsCl_3$
2). Arsentribromid $= AsBr_3$
3). Arsentrijodid $= AsJ_3$
4). Arsentrifluorid $= AsFl_3$

[1]) Siehe Erkl. 1933.

Erkl. 1933. Wird im Arsentrichlorid ($AsCl_3$) ein Atom Chlor durch ein organisches Radikal, z. B. Methyl $= CH_3$ oder Phenyl $= C_6H_5$ substituiert, so vermögen die dann entstehenden Verbindungen: $As{}^{CH_3}_{Cl_2}$ = Monomethylarsenchlorid und $As{}^{C_6H_5}_{Cl_2}$ = Monophenylarsenchlorid noch 2 Atome Chlor aufzunehmen und dann Derivate des fünfwertigen Arsens zu bilden: $As{}^{CH_3}_{Cl_4}$ = Arsenmonomethyltetrachlorid und $As{}^{C_6H_5}_{Cl_4}$ = Arsenmonophenyltetrachlorid.

1). Ueber das Arsentrichlorid im allgemeinen.

Formel $= AsCl_3$. Molekulargewicht = 181.

Frage 734. Wie bildet sich hauptsächlich das Arsentrichlorid?

Antwort. Bringt man in trockenes Chlorgas gepulvertes Arsen, so verbrennt dasselbe zu Arsentrichlorid [1]):

$$\underset{\text{Arsen}}{2As_5} + \underset{\text{Chlor}}{15Cl_2} = \underset{\text{Arsentrichlorid}}{10AsCl_3}$$

Lässt man auf ein Gemenge von Arsentrioxyd und Chlornatrium konzentrierte Schwefelsäure wirken, so entstehen saures schwefelsaures Natrium, Wasser und Arsentrichlorid [2]):

$$\underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6H_2SO_4} =$$
$$\underset{\text{Saures schwefelsaures Natrium}}{6NaHSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Arsentrichlorid}}{2AsCl_3}$$

Das Arsentrichlorid kann daher dargestellt werden, indem man, ähnlich wie bei der Gewinnung von Phosphortrichlorid, in einer tubulierten und mit Vorlage versehenen Retorte (siehe Figur 347) grob gepulvertes Arsen erhitzt und dann

[1]) Siehe Experiment 179.
[2]) „ Erkl. 1934.

Erkl. 1934. Arsentrichlorid ($AsCl_3$) bildet sich unter anderem auch, wenn Arsentrioxyd mit Chlorwasserstoffsäure gekocht oder Quecksilberchlorid mit Arsen destilliert wird:

$$\underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Arsentrichlorid}}{2AsCl_3}$$

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{3HgCl_2} + \underset{\text{Arsen}}{2As} = \underset{\text{Quecksilber}}{3Hg} + \underset{\text{Arsentrichlorid}}{2AsCl_3}$$

Erkl. 1935. Das beim Leiten von trockenem Chlorgas über erhitztes Arsen abdestillierende Arsentrichlorid enthält stets überschüssiges Chlor aufgelöst. Letzteres wird aus dem Arsentrichlorid entfernt, indem man dasselbe über Arsen rektifiziert.

Erkl. 1936. Das Arsentrichlorid wurde 1648 von *Glauber* durch Destillation von Schwefelsäure, Arsentrioxyd und Kochsalz (Chlornatrium) zuerst dargestellt.

trockenes Chlorgas zu demselben leitet [1]), oder 40 Teile Arsentrioxyd und 100 Teile Schwefelsäure unter allmählichem Hinzufügen von Stücken geschmolzenen Kochsalzes destilliert [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1935.
[2]) „ „ 1936.

Frage 735. Welche Eigenschaften hat das Arsentrichlorid?

Erkl. 1937. Das Arsentrichlorid ($AsCl_3$) führt auch noch die Bezeichnungen: Dreifach-Chlorarsen, Chlorarsen, Arsenchlorür und Arsentrichlorür.

Erkl. 1938. Aus einer Lösung von Arsentrichlorid in wenig Wasser scheiden sich beim Stehen sternförmig angeordnete Kristallnadeln aus, welche aus Arsenchlorürdihydrat bestehen:

$$\underset{\text{Arsentrichlorid}}{AsCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Arsenchlorürdihydrat}}{AsCl(OH)_2}$$

Das dem Arsenchlorürdihydrat entsprechende anhydrische Arsenoxychlorür oder Arsenylchlorid ($AsOCl$) bildet sich als bräunliche, zähe Masse, wenn Arsentrioxyd in Arsentrichlorid gelöst und hierauf das Ganze bis zum Aufschäumen erhitzt wird:

$$\underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Arsentrichlorid}}{AsCl_3} = \underset{\text{Arsenoxychlorür}}{3AsOCl}$$

Erkl. 1939. Beim Zusammenbringen von Arsentrichlorid mit Zink und Schwefelsäure wird das erstere durch nascierenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff übergeführt:

$$\underset{\text{Arsentrichlorid}}{AsCl_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2} = \underset{\text{Arsenwasserstoff}}{AsH_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl}$$

Antwort. Das Arsentrichlorid [1]) bildet eine dickliche, farblose, höchst giftige und an der Luft rauchende Flüssigkeit von 2,205 spezif. Gewicht bei 0°, welche bei — 29° noch nicht erstarrt und bei 134° siedet.

Es lässt sich mit wenig Wasser [2]), mit Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen vermischen, löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure unverändert, zersetzt sich aber in verdünnter, wässeriger Lösung allmählich vollkommen:

$$\underset{\text{Arsentrichlorid}}{2AsCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O + xH_2O} =$$

$$\underset{\text{Verdünnte Chlorwasserstoffsäure}}{(6HCl + xH_2O)} + \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3}$$

Mit verdünnter Schwefelsäure und Zink bildet es Arsenwasserstoff und Chlorwasserstoff [3]) und mit Arsenwasserstoff geradeauf Arsen und Chlorwasserstoff:

$$\underset{\text{Zink}}{3Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} + \underset{\text{Arsentrioxyd}}{AsCl_3} =$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{3ZnSO_4} + \underset{\text{Arsenwasserstoff}}{AsH_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl}$$

$$\underset{\text{Arsentrichlorid}}{AsCl_3} + \underset{\text{Arsenwasserstoff}}{AsH_3} = \underset{\text{Arsen}}{2As} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl}$$

[1]) Siehe Erkl. 1937.
[2]) „ „ 1938.
[3]) „ „ 1939.

2). Ueber das Arsentribromid im allgemeinen.

Formel = $AsBr_3$. Molekulargewicht = 315.

Frage 736. Was ist von dem Arsentribromid erwähnenswert?

Antwort. Feinzerteiltes Arsen vereinigt sich mit Brom unter Feuererscheinung zu Arsentribromid [1]:

$$\underset{\text{Arsen}}{As} + \underset{\text{Brom}}{3Br} = \underset{\text{Arsentribromid}}{AsBr_3}$$

Man stellt daher das Arsentribromid am besten dar, indem man einer Lösung von 1 Teil Brom in 2 Teilen Schwefelkohlenstoff allmählich so lange gepulvertes Arsen zusetzt, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt dann das Arsentribromid in Form farbloser oder schwachgelblicher Prismen zurück [2].

Das Arsentribromid hat ein spezif. Gewicht von 3,66, schmilzt bei 20 bis 25°, siedet bei 220° und lässt sich unzersetzt destillieren. Mit viel Wasser zerfällt es in Arsenhydroxylbromid oder Arsentrioxyd und Bromwasserstoff und mit wenig Wasser in Arsenoxybromid und Bromwasserstoff [3]. — Auch das Arsentribromid ist ein heftiges Gift.

[1] Siehe Erkl. 1940.
[2] „ „ 1941.
[3] „ „ 1942.

Erkl. 1940. Das Arsentribromid ($AsBr_3$) wird auch noch Arsentribromür, Arsenbromür und Arsenbromid genannt.

Erkl. 1941. Man kann auch das Arsentribromid in der Weise darstellen, dass man ganz allmählich so lange gepulvertes Arsen in kleinen Portionen direkt in Brom einträgt, bis letzteres vollständig gesättigt ist und dann die erhaltene Masse noch destilliert.

Erkl. 1942. Bei der Zersetzung des Arsentribromids durch Wasser finden hauptsächlich folgende Reaktionen statt:

$$\underset{\text{Arsentribromid}}{AsBr_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Arsendihydroxylbromid}}{AsBr(OH)_2} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{2HBr}$$

$$2AsBr_3 + 3H_2O = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + 6HBr$$

$$AsBr_3 + H_2O = \underset{\text{Arsenoxybromid}}{AsOBr} + 2HBr$$

3). Ueber das Arsentrijodid im allgemeinen.

Formel = AsJ_3. Molekulargewicht = 456.

Frage 737. Was kann man von dem Arsentrijodid anführen?

Antwort. Arsen und Jod lassen sich in den der Formel entsprechenden Gewichtsverhältnissen direkt zu Arsentrijodid (AsJ_3) zusammenschmelzen. In reinem Zustand lässt sich aber das Arsentrijodid [1]) erhalten, indem man ein feinzerriebenes, inniges Gemeng von 1 Teil Arsen und 3 Teilen Jod aus einer bis an den Hals in Sand gesteckten Retorte sublimiert [2].

Das Arsentrijodid bildet ziegelrote,

[1] Siehe Erkl. 1943.
[2] „ „ 1944.

Erkl. 1943. Das Arsentrijodid führt auch noch die Namen: Arsentrijodür, Arsenjodür und Jodarsen.

Erkl. 1944. Nach *Wiggers* erhält man ein sehr schönes und reines Arsentrijodid, wenn man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben eine gesättigte Lösung von Jod in Aether mit überschüssigem Arsenpulver längere Zeit kocht und dann die Flüssigkeit heiss filtriert. Es scheidet sich dann das Arsentrijodid beim Erkalten in prächtigen Kristallen aus. — Auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Arsentrichlorid lässt sich nach

Hautefeuille das Arsentrijodid gewinnen. Es entweicht dann unter starker Wärmeentwickelung Chlorwasserstoff und Arsentrijodid kristallisiert aus:

$$AsCl_3 + 3HJ = AsJ_3 + 3HCl$$

Arsen-trichlorid, Jod-wasser-stoff, Arsen-trijodid, Chlor-wasser-stoff

Erkl. 1945. Das Arsentrijodid wurde früher häufig als Arzneimittel gegen Krebs und Ausschlag äusserlich und innerlich angewandt. Zur Erzielung eines „Liquor Superjodureti Arsenici" von konstanter Zusammensetzung gab *Wackenroder* folgende Vorschrift: Es werden 1 Teil feinzerriebenes Arsen und 6 Teile Jod in gelinder Wärme mit 100 Teilen Wasser digeriert, dann die Auflösung erst unter schwachem Erhitzen und schliesslich ohne alle Wärme verdampft und der so erhaltene Salzrückstand in 2880 Teilen Wasser gelöst. Es enthalten dann 4 gr dieser Flüssigkeit = 0,0075 gr Arsentrijodid oder = 0,0013 gr Arsen und 0,0064 gr Jod.

glänzende Kristalltäfelchen von 4,39 spezif. Gewicht. Mit wenig Wasser gibt es eine Arsenoxyjodidverbindung von der Formel: $2AsOJ + 3As_2O_3 + 12H_2O$, und mit Jodmetallen leicht zersetzbare und noch wenig untersuchte Körper, während es von viel Wasser vollständig gelöst wird.

Es lässt sich leicht sublimieren, löst sich in Aether und Alkohol unzersetzt und kann daraus umkristallisiert werden [1].

[1]) Siehe Erkl. 1945.

4). Ueber das Arsentrifluorid im allgemeinen.

Formel = $AsFl_3$. Molekulargewicht = 132.

Frage 738. Was ist hauptsächlich von dem Arsentrifluorid bekannt?

Antwort. Erhitzt man in einer aus Blei oder Platin gefertigten Retorte [1]) ein Gemenge von gleichen Teilen Arsentrioxyd und feingepulvertem Flussspath ($CaFl_2$) mit 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so verdichtet sich in der Vorlage Arsentrifluorid [2]) als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,7 spezif. Gewicht:

$$3CaFl_2 + As_2O_3 + 3H_2SO_4 =$$

Fluorcalcium, Arsen-trioxyd, Schwefel-säure

$$3CaSO_4 + 2AsFl_3 + 3H_2O$$

Schwefelsaures Calcium, Arsen-trifluorid, Wasser

Das Arsentrifluorid ($AsFl_3$) siedet bei 63°, greift die meisten Metalle und Glas an, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit und erzeugt auf der Haut schmerzhafte und lange eiternde Wunden. Es löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung klar auf und bildet mit demselben Arsentrioxyd und eine noch nicht näher untersuchte Arsenfluorwasserstoffsäure [3]).

Erkl. 1946. Das Arsentrifluorid ($AsFl_3$) wird auch noch als Arsentrifluorür, Arsenfluorür und Fluorarsen oder Dreifach-Fluorarsen aufgeführt.

Erkl. 1947. Ein Arsenpentafluorid von der Formel $AsFl_5$ ist zwar noch nicht bekannt, wohl aber eine Verbindung desselben mit Fluorkalium. *Marignac* hat nämlich durch Auflösen von arsensaurem Kalium in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure eine schön kristallisierte Verbindung von der Formel: $AsFl_5 + KFl + \frac{1}{2}H_2O$ und $AsOFl_3 + KFl + H_2O$ erhalten, welche bei weiterem Zusatze von Fluorkalium die Verbindungen: $AsFl_5 + 2KFl + H_2O$ und $(AsOFl_3 + 2KFl) + AsFl_5 + 2KFl + 3H_2O$ lieferten.

[1]) Siehe die Figur 240.
[2]) „ Erkl. 1946.
[3]) „ „ 1947.

53). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Arsens.

Frage 739. Was ist über die Oxyde des Arsens im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 1948. Die obere braune Schicht des Sublimats, welche sich auf letzterem bei der Destillation des Arsens in lufthaltigen Gefässen bildet, sowie die grauschwarze Substanz, die bei längerem Liegen des Arsens an der Luft entsteht, werden als ein Suboxyd desselben (AsO) betrachtet und soll von dessen Bildung auch der Geruch des an der Luft verflüchtigten Arsens abhängen. Die Existenz dieses weiteren Arsenoxyds konnte aber bis jetzt noch nicht sicher nachgewiesen werden.

Antwort. Wie vom Phosphor, so sind auch vom Arsen nur zwei Sauerstoffverbindungen näher bekannt[1]), nämlich:

1). das Arsentrioxyd $= As_2O_3$ und
2). das Arsenpentoxyd $= As_2O_5$

von welchen sich aber nur das erstere direkt aus den Elementen darstellen lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1948.

1). Ueber das Arsentrioxyd im allgemeinen.

Formel $= As_2O_3$. Molekulargewicht $= 396$.

Frage 740. Was ist von der Bildung und Darstellung des Arsentrioxyds erwähnenswert?

Erkl. 1949. Das Arsentrioxyd ist auch noch unter folgenden Bezeichnungen bekannt: Arsenige Säure, Arsenigsäureanhydrid, Arsenik, Weisser Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl und Hüttenrauch. In fremden Sprachen führt das Arsentrioxyd unter anderen hauptsächlich folgende Namen: Lateinisch = Acidum arsenicosum, Arsenicum album; englisch = Arsenious acid, White arsenic; französisch = Acide arsénieux, Arsenic blanc; arabisch = Rahgh abiad, Turad ne halic; chinesisch = Yu-che; dänisch = Rottekrudt; spanisch = Arsenico blanco; holländisch = Rottenkruid; indisch = Sumbu hkar; italienisch = Arsenico bianco; persisch = Sum ulfar; polnisch = Arsenikbiala; russisch = Mischiakovistaia kilosta; schwedisch = Hwit rattgift; türkisch = Sitchan otou.

Erkl. 1950. Das sog. Roh-Arsenikmehl hat eine graue Farbe und ist unrein. Seine Reinigung geschieht durch Sublimation aus gusseisernen Kesseln, welche mit cylinderförmigen Vorlagen versehen sind, die aus Eisenringen gebildet sind. Da sich hierbei das Arsentrioxyd in den Kondensationsgefässen hauptsächlich in Form einer glasartigen Masse verdichtet, so nennt man diese Operation „das Glasmachen“ und das erhaltene feste Sublimat „Glasarsenik“.

Erkl. 1951. Die jährliche Produktion an Arsenglas beträgt in Sachsen ca. 60 bis 65 Tonnen. — Im Deutschen Reiche wurden 1882 im ganzen 1486,3 Tonnen Arsenprodukte dargestellt.

Antwort. Das Arsentrioxyd[1]), welches auch als Arsenikblüte mineralisch in der Natur vorkommt, bildet sich hauptsächlich beim Verbrennen von Arsen in atmosphärischer Luft oder Sauerstoff, sowie bei der Oxydation von Arsen mittels verdünnter Salpetersäure[2]).

Hüttenmännisch oder im grossen wird das Arsentrioxyd meist durch Rösten bei genügendem Luftzutritt von arsenhaltigen Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Zinn-Erzen in grossen Flammenöfen gewonnen:

$$\underset{\text{Arsenikkies}}{2FeAsS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{5O_2} = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3}$$

Hierbei werden die Verbrennungsprodukte durch lange Kanäle, die sog. Giftfänge, geleitet, in welchen sich die Arsentrioxyddämpfe zu Arsenikmehl verdichten, während die übrigen Röstgase, wie Schwefeldioxyd etc., dampfförmig entweichen[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1949.
[2]) „ „ 1916.
[3]) „ „ 1950 u. 1951.

Frage 741. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Arsentrioxyds?

Antwort. Das Arsentrioxyd (As_2O_3) vermag in drei verschiedenen Modifikationen aufzutreten. Es ist dimorph[1]), d. h. es kristallisiert in zwei ganz verschiedenen Formen, nämlich a). in Oktaëdern und b). in rhombischen Prismen, welchen sich als dritte, c). die glasige oder amorphe Modifikation anreiht.

a). Das oktaëdrische (reguläre) Arsentrioxyd, aus welchem hauptsächlich das Mineral „Arsenblüte“ besteht, scheidet sich vorzugsweise ab, wenn Chlorwasserstoffsäure oder Wasser mit Arsentrioxyd heiss gesättigt waren und wenn Arsentrioxyddampf an kalten Wandungen kondensiert wird. Es bildet farblose, demantglänzende Kristalle von 3,699 spezif. Gewicht, sublimiert bei schnellem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, löst sich im 80fachen Gewichte kalten Wassers zu einer schwach sauren, süsslich schmeckenden Flüssigkeit, wird aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure in noch reichlicherem Masse, besonders in der Wärme, aufgenommen.

b). Das rhombische Arsentrioxyd, welches bei San Domingo in Portugal auf Erzgängen als sog. Claudetit mineralisch vorkommt[2]), bildet rhombische Prismen von 3,85 spezif. Gewicht. Es entsteht sehr häufig, wenn Arsentrioxyddampf an wärmeren Wandungen kondensiert und wenn Arsentrioxyd aus kochendheiss gesättigter Kaliumhydroxydlösung durch Abkühlen ausgeschieden wird.

c). Das amorphe oder glasige Arsentrioxyd tritt besonders auf, wenn sich Arsentrioxyddampf an heissen Wänden kondensiert oder wenn die kristallinischen Modifikationen in zugeschmolzener Glasröhre längere Zeit über 200° erhitzt werden. Es bildet frisch dargestellt eine glasige, farblose, durchsichtige, in der Hitze schmelzende und erst dann sublimierende Masse von muscheligem Bruche und 3,738 spezif. Gewicht. Das amorphe

Erkl. 1952. Isomórph = gleichgestaltig kommt von dem griechischen ἴσος (isos) = ähnlich, gleich und μορφή (morphae) = Gestalt; dimórph = zweifachgestaltig von dem griechischen δίς (dis) = zweifach, doppelt und μορφή (morphae) = Gestalt; polymorph = vielgestaltig von dem griechischen πολύς (polys) = viel und μορφή (morphae) = Gestalt.

Erkl. 1953. Das rhombische oder prismatische Arsentrioxyd wurde von *Wöhler* in einem Ofen gefunden, in welchem arsenhaltige Erze geröstet worden sind. Natürlich gebildet wurde diese Modifikation des Arsentrioxyds von Professor *Claudet* bei St. Domingo in Portugal in verlassenen, später unter Wasser gesetzten und dann nach längerer Zeit wieder trocken gelegten Gängen entdeckt, in welchen sie sich durch langsame Oxydation arsenhaltiger Kiese gebildet hatte.

Erkl. 1954. In Bezug auf die Löslichkeit des Arsentrioxyds in Wasser weichen die Angaben sehr von einander ab. Der leichte Uebergang der einen Modifikation in die andere bildet die Ursache, dass auch die Löslichkeit des einen oder anderen Arsentrioxyds verschieden sein kann. — Nach *Bussy* lösen 100 Teile Wasser von 13° C. 4 Teile amorphes, glasiges und 1,2 bis 1,3 Teile undurchsichtiges, kristallinisches Arsentrioxyd. Wird z. B. das kristallisierte Arsentrioxyd längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst sich dasselbe in dem Masse, wie das glasige, amorphe Arsentrioxyd auf, bezw. es verwandelt sich hierbei in die glasige Modifikation. Es vermögen auf diese Weise 100 Teile kochendheisses Wasser ca. 11 Teile Arsentrioxyd aufzulösen. Das gelöste amorphe, glasige Arsentrioxyd geht aber sehr bald in die kristallinische Modifikation über und sinkt die Löslichkeit auch bis zu dem dieser zukommenden Grade. Ebenso übt das Zerreiben des leichter löslichen, amorphen Arsentrioxyds einen Einfluss auf die Löslichkeit aus, indem dadurch das amorphe Arsentrioxyd in kristallinisches übergeführt wird. Es wird also mit dem Pulverisieren des glasigen Arsentrioxyds die Sättigung des Wassers beschleunigt, die Löslichkeit aber verringert. Nach den neuesten von *Bucher* ausgeführten Untersuchungen bedürfen bei einer eintägigen Berührung mit Wasser von 15° C. 1 Teil kristallinisches Arsentrioxyd 355 Teile und 1 Teil amorphes, glasiges Arsentrioxyd nur 108 Teile

[1]) Siehe Erkl. 1952.
[2]) „ „ 1953.

Wasser zur Lösung. Wird eine Arsentrioxydlösung in der Siedehitze dargestellt und dann 24 Stunden lang auf einer Temperatur von 15° erhalten, so bleibt 1 Teil kristallisiertes Arsentrioxyd in 46 Teilen und 1 Teil amorphes in 30 Teilen Wasser gelöst.

Erkl. 1955. Der Uebergang des amorphen Arsentrioxyds in kristallinisches ist, wenn er sich rasch vollzieht, infolge des Freiwerdens lebendiger Kraft von einer im Dunkeln wahrnehmbaren phosphoreszierenden Lichterscheinung begleitet: Löst man nämlich amorphes, glasiges Arsentrioxyd in kochender Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten unter Entwickelung leuchtender Funken kristallinisch aus. Versetzt man eine gesättigte, wässerige Lösung von amorphem Arsentrioxyd mit wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, so trübt sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit, setzt kleine Oktaëder ab, und man bemerkt dabei im Dunkeln eine schöne phosphoreszierende Lichterscheinung.

Erkl. 1956. Die Oxydation des Arsentrioxyds zu Arsensäure mittels Salpetersäure, Chlor und Wasser und durch chlorsaures Kalium und Chlorwasserstoffsäure kann man durch folgende Umsetzungsgleichungen erläutern:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Arsentrioxyd, Salpetersäure, Wasser, Arsensäure, Stickstofftrioxyd

(siehe Experiment 104).

$$As_2O_3 + 2Cl_2 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + 4HCl$$

Arsentrioxyd, Chlor, Wasser, Arsensäure, Chlorwasserstoff

$$3As_2O_3 + 5KClO_3 + 18HCl = 6H_3AsO_4 + 5KCl + 9Cl_2$$

Arsentrioxyd, Chlorsaures Kalium, Chlorwasserstoff, Arsensäure, Chlorkalium, Chlor

Erkl. 1957. Die Reduktion des Arsentrioxyds durch Kohle, Cyankalium, Wasserstoff und Metalle bei Glühhitze erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$2As_2O_3 + C_3 = As_4 + 3CO_2$$

Arsentrioxyd, Kohlenstoff, Arsen, Kohlendioxyd

$$2As_2O_3 + 6K(CN) = As_4 + 6K(CN)O$$

Cyankalium, Cyansaures Kalium

$$2As_2O_3 + 6H_2 = As_4 + 6H_2O$$

Wasserstoff, Wasser

$$2As_2O_3 + 3Cu_2 = As_4 + 6CuO$$

Kupfer, Kupferoxyd

Erkl. 1958. Die arsenigsauren Salze oder sog. Arsenite bilden sich entsprechend den Gleichungen:

Arsentrioxyd löst sich in der 25fachen Menge Wasser [1]), scheidet sich aber aus Lösungen und zwar besonders leicht, wenn etwas Chlorwasserstoff zugegen ist, in der kristallinischen Modifikation aus [2]). Beim längeren Aufbewahren geht das glasige, amorphe Arsentrioxyd, und zwar allmählich nach dem Innern fortschreitend, in die kristallinischen Modifikationen über und wird porzellanartig, undurchsichtig und milchweiss. Es kommt daher auch selten vollkommen durchsichtig im Handel vor.

Das Arsentrioxyd (As_2O_3) lässt sich leicht, jedoch nicht durch Atmosphärsauerstoff, zu Arsensäure oxydieren, z. B. schon durch verdünnte Salpetersäure, bei Gegenwart von Wasser durch Chlor, sowie durch ein Gemisch von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure [3]). Bei schwacher Rotglut wird es durch Kohle, Cyankalium, freien Wasserstoff und viele Metalle vollständig reduziert [4]).

Ein Hydrat des Arsentrioxyds ist bis jetzt noch nicht bekannt, wohl aber Salze eines solchen, die sog. Orthoarsenite, welche sich von einer dreibasischen, arsenigen Säure von der Formel: H_3AsO_3 ableiten lassen und der allgemeinen Formel m_3AsO_3, in welcher m ein Atom eines einwertigen Metalls bezeichnet, entsprechen. So bildet das Arsentrioxyd, wenn es als Lösung, welche mit etwas Ammoniak versetzt ist, mit einer solchen von Silbernitrat zusammengebracht wird, das Silberarsenit $= Ag_3AsO_3$ als gelben Niederschlag, während es mit kohlensauren Alkalien Arsenite, sogen. Metaarsenite, bildet, welche sich von einer einbasischen arsenigen Säure: $HAsO_2$ ableiten lassen [5]).

Die Lösungen der Arsenite nehmen aus der Luft Sauerstoff auf und gehen in arsensaure Salze über. Dasselbe findet unter Abspaltung von Arsen statt, wenn die Arsenite stark erhitzt werden.

---

[1]) Siehe Erkl. 1954.
[2]) „ „ 1955.
[3]) „ „ 1956.
[4]) „ „ 1957.
[5]) „ „ 1958.

$As_2O_3 + 6NH_3 + 3H_2O + 6AgNO_3 =$
Arsentrioxyd, Ammoniak, Wasser, Salpetersaures Silber

$2Ag_3AsO_3 + 6(NH_4)NO_3$
Arsenigsaures Silber (Silberorthoarsenit), Salpetersaures Ammonium

$As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$
Arsentrioxyd, Kaliumhydroxyd, Kaliumorthoarsenit, Wasser

$As_2O_3 + K_2CO_3 = 2KAsO_2 + CO_2$
Kohlensaures Kalium, Kaliummetaarsenit, Kohlendioxyd

Erkl. 1959. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Lösungen von Arsentrioxyd oder auf mit Chlorwasserstoff versetzte Lösungen von arsenigsauren Salzen finden folgende Reaktionen statt:

$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$
Arsentrioxyd, Schwefelwasserstoff, Arsentrisulfid, Wasser

$2K_3AsO_3 + 3H_2S + 6HCl = As_2S_3 +$
Arsenigsaures Kalium, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Arsentrisulfid

$6KCl + 6H_2O$
Chlorkalium, Wasser

Erkl. 1960. Im nördlichen Teile Steyermarks gibt es Leute, welche in dem Glauben leben, dass der Genuss von Arsenik vor Krankheit schütze. Diese sog. Arsenikesser beginnen mit einer Menge von der Grösse eines Hirsekorns, steigern dann allmählich die Dosis bis auf 0,35 gr, welche sie jeden zweiten Tag zu sich nehmen.

Als Gegenmittel bei vorkommenden Arsenvergiftungen müssen in den deutschen Apotheken stets 500 gr flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd und 150 gr gebrannte Magnesia vorrätig gehalten werden. Bei Arsenikvergiftungen werden einer Mischung von 60 gr Eisenlösung mit 120 gr Wasser, 7 gr gebrannte Magnesia, welche mit 120 gr Wasser zerrieben sind, zugesetzt und der so erhaltene Brei als sogen. Antidotum Arsenici dem Patienten esslöffelweise gereicht. Es bildet dann das frischgefällte Eisenhydroxyd mit dem im Magen enthaltenen Arsentrioxyd oder arsenigsauren Salze basisches Ferridarsenit, welches in der Magensäure unlöslich ist. Auch das überschüssige Magnesiumoxyd führt das Arsentrioxyd und seine Verbindungen in schwerlösliches arsenigsaures Magnesium über:

$Fe_2(SO_4)_3 + 3MgO + 3H_2O = 3MgSO_4 + Fe_2(OH)_6$
Schwefelsaures Eisenoxyd, Magnesiumoxyd, Wasser, Schwefelsaures Magnesium, Eisenhydroxyd

$4Fe_2(OH)_6 + As_2O_3 = [Fe_2(AsO_3)_2 + 3Fe_2O_3 + 5H_2O] + 7H_2O$
Eisenhydroxyd, Arsentrioxyd, Basisch-arsenigsaures Eisenoxyd, Wasser

$3MgO + As_2O_3 = Mg_3(AsO_3)_2$
Magnesiumoxyd, Arsentrioxyd, Arsenigsaures Magnesium

Die löslichen arsenigsauren Alkalien sind starke Reduktionsmittel.

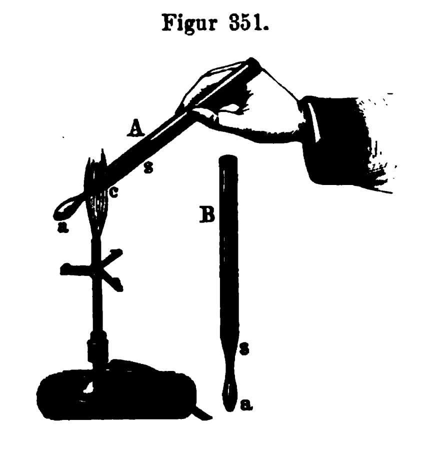
In den wässerigen Lösungen des Arsentrioxyds und bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure auch in den der arsenigsauren Salze erzeugt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Arsentrisulfid [1]; ebenso überzieht sich in derselben blankes Kupfer mit einem grauen Ueberzug von Arsenkupfer.

Das Arsentrioxyd ist eines der bekanntesten und heftigsten Gifte. Es rufen schon Gaben von 0,01 gr Vergiftungssymptome hervor, während Mengen von 0,06 bis 0,12 gr tötlich wirken [2].

[1] Siehe Erkl. 1959.
[2] „ „ 1960.

Frage 742. Wie kann man die Reduktion des Arsentrioxyds durch glühende Kohle oder schmelzendes Cyankalium experimentell zeigen?

Figur 351.



Antwort. Experiment 325. Man bringe in eine unten sackförmig ausgezogene, schwer schmelzbare Glasröhre A, siehe Figur 351, ein Körnchen Arsentrioxyd a und ein Stückchen Holzkohle c, erhitze zuerst das letztere zum Glühen und dann das am Boden der Röhre befindliche Arsentrioxyd. Der Dampf des letzteren streicht über die glühende Kohle bei c und wird zu Arsendampf reduziert, welcher sich in der Röhre an der kälteren Stelle s in Form eines spiegelnden, ringförmigen Arsenbelegs kondensiert.

Experiment 326. Man zerreibe ein Körnchen Arsentrioxyd mit trockenem Cyankalium, schütte das Gemisch in die aus schwer schmelzbarem Glase gefertigte Röhre B, siehe Figur 351, klopfe dieselbe solange vorsichtig auf einen Tisch, bis das Pulver nach a heruntergefallen ist. Erhitzt man dann die Röhre bei a solange, bis die Masse schmilzt, so bildet sich bei s ein metallisch glänzender Anflug von Arsen und in a bleibt cyansaures Kalium zurück.

Frage 743. Was ist von der Anwendung des Arsentrioxyds bemerkenswert?

Antwort. Das Arsentrioxyd (As_2O_3) findet eine mannigfache Nutzanwendung. So dient es zur Darstellung der Arsensäure, des Schweinfurter Grüns und anderer Kupferfarben, des Kobaltultramarins, zur Verschönerung organischer Farbstoffe, zur Fixierung der Thonerde- und Eisenbeize in der Kattundruckerei, zum Beizen der Haare in der Hutmacherei, zur Entfärbung der Glasflüsse, indem es das Eisenoxydul, welches das Glas grünlich färbt, oxydiert, zur Konservierung von tierischen Stoffen, wie Bälge von Vögeln und anderer Tiere, indem es auch auf niedere Organismen giftig wirkt und daher die Fäulnis verhindert[1]), in chlorwasserstoffsaurer Lösung zum Graubeizen von Messing, zur Vertilgung von Raubtieren und Ungeziefer aller Art. Im Laboratorium, namentlich in alkalischer Lösung verwendet man das Arsentrioxyd als Reduktionsmittel und in der Medizin innerlich und äusserlich beim Malariafieber etc. und bei Hautkrankheiten.

[1]) Siehe Erkl. 1961.

Erkl. 1961. Eine zur Konservierung der Tierbälge geeignete sog. Arsenikseife kann man wie folgt darstellen:

Man kocht in einem irdenen Topfe:

Arsentrioxyd	100 Gew.-T.
Kohlensaures Kalium (Potasche)	50 „
Wasser	100 „

bis Auflösung stattgefunden hat, setzt der Flüssigkeit noch zu:

Wasser	50 Gew.-T.
Gestossene spanische Seife . .	150 „

welche mit Wasser zu einem Brei verrührt und dann mit einem Gemenge von Kampferpulver 5 Gewichtsteile und zerriebenem, gebranntem Kalk 15 Gewichtsteile gemischt ist.

2). Ueber das Arsenpentoxyd oder Arsensäureanhydrid im allgemeinen.

Formel = As_2O_5. Molekulargewicht = 230.

Frage 744. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich das Arsenpentoxyd?

Antwort. Das Arsenpentoxyd (As_2O_5) lässt sich nicht wie das Phosphospentoxyd durch direktes Verbrennen von Arsen in Sauerstoff, sondern nur durch Erhitzen seines Hydrats, der Arsensäure, bis zur schwachen [1]) Rotglut erhalten:

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2H_3AsO_4} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Arsenpentoxyd}}{As_2O_5}$$

Es bildet eine farblose, amorphe oder weisse, glasige Masse von 3,734 spezif. Gewicht, zerfliesst an der Luft, löst sich in kaltem Wasser aber äusserst langsam, jedoch schnell beim Kochen und zwar stets unter Bildung von dreibasischer Arsensäure: H_3AsO_4.

Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig, indem es in Arsentrioxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$\underset{\text{Arsenpentoxyd}}{As_2O_5} = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt es sich unter Chlorentwickelung in Arsentrichlorid und Wasser:

$$\underset{\text{Arsenpentoxyd}}{As_2O_5} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10HCl} = \underset{\text{Chlor}}{2Cl_2} + \underset{\text{Arsentrichlorid}}{2AsCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{5H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 1962.

Erkl. 1962. Bei der Darstellung von Arsenpentoxyd muss man das Erhitzen der Arsensäure ganz allmählich bis zur dunkeln Rotglut steigern und damit aufhören, sobald sich in einer über den Tiegel gehaltenen trockenen Schale Sublimat ansetzt.

54). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff und Wasserstoff oder über die Säuren des Arsens.

Frage 745. Was ist über die Oxysäuren des Arsens im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Hydroxylderivate des Arsentrioxyds (As_2O_3) sind nicht bekannt, sondern nur Salze derselben, von welchen sich die meisten von einem der Formel H_3AsO_3 entsprechenden Hydrate, der

hypothetischen „arsenigen Säure“ ableiten lassen.

Von dem Arsenpentoxyd (As_2O_5), von welchem der Theorie nach, ähnlich wie vom Phosphorpentoxyd, mehrere Säuren existieren, kennt man nur die folgenden drei, den Phosphorsäurehydraten entsprechenden Arsensäuren [1]:

Orthoarsensäure oder gewöhnliche Arsensäure . . . = H_3AsO_4,
Pyroarsensäure = $H_4As_2O_7$ und
Metaarsensäure = $HAsO_3$.

[1]) Siehe Erkl. 1963.

Erkl. 1963. Von den Arsensäuren vermögen aber die Pyro- und Metaarsensäuren nur im festen Zustande zu existieren. Dieselben gehen nämlich beim Lösen in Wasser sogleich in die Orthoarsensäure über.

Ueber die Orthoarsensäure oder gewöhnliche Arsensäure, über die Pyroarsensäure und über die Metaarsensäure im allgemeinen.

Frage 746. Wie lässt sich die Orthoarsensäure oder gewöhnliche Arsensäure erhalten?

Antwort. Das Arsentrioxyd wird durch Salpetersäure, Chlor und Wasser etc. zu Arsensäure oxydiert [1]).

Die Arsensäure [2]) lässt sich daher sehr leicht erhalten, indem man zerriebenes Arsentrioxyd mit etwa dem 1 ½ fachen Gewichte Salpetersäure von 1,35 spezif. Gewicht so lange und allmählich bis auf 180° steigernd erwärmt, bis sich dasselbe vollständig gelöst hat [3]), keine roten Dämpfe mehr entweichen, alle überschüssige Salpetersäure verjagt ist und dann den Rückstand in möglichst wenig Wasser auflöst.

[1]) Siehe Erkl. 1956.
[2]) „ „ 1964.
[3]) „ „ 1965.

Erkl. 1964. Die Arsensäure (H_3AsO_4) führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Arseniksäure, Arsensäuretrihydrat, Dreibasische Arsensäure und Trihydroarseniat. — In fremden Sprachen wird die Arsensäure lateinisch = Acidum arsenicicum, englisch = Arsenic acid und französisch = Acide arsénique genannt.

Erkl. 1965. Bedeutend schneller als mit reiner Salpetersäure wird das Arsentrioxyd durch Königswasser in Arsensäure übergeführt.

Frage 747. Welches sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der Arsensäuren?

Antwort. Die gewöhnliche Arsensäure (H_3AsO_4, Molekulargew. = 142) bildet in möglichst wenig Wasser gelöst eine farblose, syrupdicke, auf der Hand Blasen ziehende Flüssigkeit von ca. 2,0 spezif. Gewicht [1]), aus welcher sich beim Abkühlen zerfliessliche, rhombische Tafeln oder Prismen abscheiden, deren Zusammensetzung der Formel: $2H_3AsO_4 + H_2O$ entspricht.

[1]) Siehe Erkl. 1966.

Erkl. 1966. Nach *H. Schiff* beträgt der Gehalt der Arsensäure:

Nach dem spezif. Gewicht bei 15°	Proz. H_3AsO_4
1,7346	67,4
1,3973	45,0
1,2350	30,0
1,1606	22,5
1,1052	15,0
1,0495	7,5

Erkl. 1967. Die Zersetzung der Orthoarsensäure durch Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoffsäure erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2H_3AsO_4} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2} = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Arsensäure}}{H_3AsO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{5HCl} = \underset{\text{Arsentrichlorid}}{AsCl_3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

Erkl. 1968. Die Salze der Orthoarsensäure entsprechen in ihren Löslichkeits- und Kristallisationsverhältnissen, sowie in ihrem chemischen Verhalten den analogen Phosphaten in hohem Grade. So gehen über: die sekundären Orthoarsenate bei starkem Erhitzen in die tertiären Pyroarsenate:

$$\underset{\text{Orthoarsensaures Natrium (sekundär.)}}{2Na_2HAsO_4} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Pyroarsensaures Natrium (tertiär.)}}{Na_4As_2O_7}$$

die primären Orthoarsenate bei 180° in die sekundären Pyroarsenate:

$$\underset{\text{Orthoarsensaures Natrium (primär.)}}{2NaH_2AsO_4} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Pyroarsensaures Natrium (sekundär.)}}{Na_2H_2As_2O_7}$$

und die sekundären Pyroarsenate bei schwacher Glühhitze in die Metaarsenate:

$$\underset{\text{Pyroarsensaures Natrium (sekundär.)}}{Na_2H_2As_2O_7} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Metaarsensaures Natrium}}{2NaAs_2O_3}$$

Auch ganz wie die Pyro- und Metaarsensäure beim Zusammentreffen mit Wasser wieder Orthoarsensäure bilden, so nehmen auch die Pyro- und Metaarsenate wieder Wasser auf und gehen in diejenigen Salze der Orthoarsensäure über, aus denen sie beim Erhitzen entstanden sind.

Erkl. 1969. Das Verhalten der Orthoarsensäure in der Wärme und die Rückbildung der Orthoarsensäure aus Arsenpentoxyd, Metaarsensäure und Pyroarsensäure, beim Zusammen-

Durch Schwefeldioxyd wird die Arsensäure in Arsentrioxyd, durch kochende Chlorwasserstoffsäure in Arsentrichlorid zersetzt[1]), während Schwefelwasserstoff aus arsensäurehaltigen Lösungen Arsentrisulfid fällt[2]).

Bei einer Temperatur von 100° verliert das kristallisierte Arsensäurehydrat Wasser und geht in die der dreibasischen Phosphorsäure entsprechende Orthoarsensäure über:

$$\underset{\text{Arsensäurehydrat}}{(2H_3AsO_4 + H_2O)} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Orthoarsensäure}}{2H_3AsO_4}$$

Die Orthoarsensäure (H_3AsO_4) bildet, frisch bereitet, eine farblose oder weisse, kristallinische Masse. Sie ist eine starke, dreibasische Säure, welche sich wie die dreibasische Phosphorsäure verhält und dieser analog auch drei Reihen von Salzen bildet[3]), nämlich:

primäre (1 basische od. 2 fach saure) Arsenate . . . . . $= mH_2AsO_4$
sekundäre (2 bas. oder 1 fach saure) Arsenate . . . . . $= m_2HAsO_4$
tertiäre (3 basische oder neutrale) Arsenate . . . . . $= m_3AsO_4$

Wird die kristallisierte Orthoarsensäure einige Zeit auf 180° erhitzt, so gehen 2 Molekule derselben unter Verlust von 1 Molekul Wasser in 1 Molekul Pyroarsensäure über:

$$\underset{\text{Orthoarsensäure}}{2H_3AsO_4} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Pyroarsensäure}}{H_4As_2O_7}$$

Die Pyroarsensäure ($H_4As_2O_7$) erstarrt beim Erkalten in farblosen und glänzenden Prismen. Sie ist nur in trockenem Zustand beständig und vereinigt sich beim Zusammentreffen mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung wieder mit diesem zu Orthoarsensäure. Aber auch die Pyroarsensäure gibt bei 200° bis 206° noch einmal

[1]) Siehe Erkl. 1967.
[2]) „ „ 1860.
[3]) „ „ 1968.

treffen mit Wasser, wird durch die folgenden Gleichungen erläutert:

Bei 100°:

H_3AsO_4
Orthoarsensäure

Bei 180°:

$2H_3AsO_4 = H_4As_2O_7 + H_2O$
Orthoarsensäure Pyroarsensäure Wasser

Bei 200° bis 206°:

$2H_3AsO_4 = 2HAsO_3 + 2H_2O$
Metaarsensäure

Bei schwacher Dunkelrotglut:

$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O$
Arsenpentoxyd

Bei Dunkelrotglut:

$2H_3AsO_4 = As_2O_3 + 3H_2O + O_2$
Arsentrioxyd Sauerstoff

$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$
Arsenpentoxyd Wasser Orthoarsensäure

$HAsO_3 + H_2O = H_3AsO_4$
Metaarsensäure

$H_4As_2O_7 + H_2O = 2H_3AsO_4$
Pyroarsensäure

Wasser ab und geht dann in Metaarsensäure über:

$H_4As_2O_7 = H_2O + 2HAsO_3$
Pyroarsensäure Wasser Metaarsensäure

Die **Metaarsensäure** ($HAsO_3$), welche zu einer perlglänzenden Kristallmasse erstarrt, ist ebenfalls nur in trockenem Zustand beständig. Auch sie vermag nicht bei Gegenwart von Wasser zu existieren, sondern vereinigt sich mit demselben wiederum zu Orthoarsensäure. Bei Dunkelrotglut verliert auch die Metaarsensäure wasserbildende Elemente und geht in Arsenpentoxyd über, welches in noch höherer Temperatur schliesslich in Arsentrioxyd und Sauerstoff zerfällt[1].

Sowohl die Arsensäuren als auch ihre Salze sind giftig, jedoch in bedeutend geringerem Grade als das Arsentrioxyd und seine Salze.

[1]) Siehe Erkl. 1969.

Frage 748. Was ist von der Verwertung und Entdeckung der Arsensäure bemerkenswert?

Erkl. 1970. Die Verwendung der Arsensäure an Stelle der Weinsäure im Zeugdrucke wurde von *E. Kopp* eingeführt. — Unter Mordant versteht man den Grund, welcher die Farbstoffe aufnimmt und festhält.

Antwort. Die Arsensäure (H_3AsO_4), welche fabrikmässig dargestellt und in syrupdicker Lösung in den Handel gelangt, wird wegen ihres Oxydationsvermögens zur Darstellung von Fuchsinrot und anderer Theerfarben und in der Zeugdruckerei an Stelle der Weinsäure[1]) zur Befestigung des sog. Mordants, wie auch in Form ihres Natriumsalzes zum Ersatz des Kuhkotes verwandt. Sie wurde 1775 von *Scheele* zuerst entdeckt.

[1]) Siehe Erkl. 1970.

---

55). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff und Halogenen, die sog. Arsenoxyhaloide.

Frage 749. Was ist von den Oxyhaloiden des Arsens im allgemeinen hervorzuheben?

Antwort. Von Oxyhaloiden des Arsens existieren bis jetzt nur Halogenderivate eines hypothetischen Hydrats AsOOH, von welchen aber erst das Arsenoxychlorid näher bekannt ist.

Ueber das Arsenoxychlorid oder Arsenylchlorid im allgemeinen.

Formel = AsOCl. Molekulargewicht = 126,5.

Frage 750. Was ist von dem Arsenoxychlorid erwähnenswert?

Antwort. Leitet man so lange Chlorwasserstoffgas zu Arsentrioxyd, bis letzteres sich verflüssigt hat, oder sättigt man eine siedende Lösung von Arsentrichlorid mit Arsentrioxyd, so bleibt letzteres beim Erkalten gelöst. Unterwirft man die so erhaltene Flüssigkeit so lange der Destillation, bis die Masse anfängt zu schäumen, so bleibt ein, nach dem Erkalten zäher, bräunlicher, durchscheinender und an der Luft rauchender Körper zurück, welcher der Formel: AsOCl entsprechend zusammengesetzt ist.

Erhitzt man die Masse noch weiter bis zur Verflüchtigungstemperatur des Arsentrioxyds, so bleibt schliesslich ein harter, glasiger Rückstand, welcher entsprechend der Formel: As_3O_4Cl zusammengesetzt ist.

Wird Arsentrichlorid mit der zu seiner Lösung gerade ausreichenden Menge Wasser zersetzt, so scheiden sich nach wenigen Tagen kleine, sternförmig verwachsene Kristalle aus, deren Zusammensetzung der Formel: $AsOCl + H_2O = As(OH)_2Cl$ entspricht [1]).

Erkl. 1971. Arsenylbromid (AsOBr) wird wie folgt erhalten: Sättigt man geschmolzenes Arsentribromid mit Arsentrioxyd, so erhält man eine dunkle, schleimähnliche Flüssigkeit. Erhitzt man letztere einige Zeit auf 150°, so teilt sich dieselbe in zwei Schichten, von welchen die obere dunkle, weiche und salbenartige aus Arsenylbromid (AsOBr) und die untere aus der Verbindung $As_8O_8Br_6 = 2AsBr_3, 3AsO_3$ besteht. Verdunstet man über konzentrierter Schwefelsäure eine kalte Lösung von Arsentribromid in wässeriger Bromwasserstoffsäure, so bilden sich perlglänzende Kristalle von der Zusammensetzung: $AsOBr + H_2O$.

Eine Arsenyljodidverbindung von der Formel: $2AsOJ, 3As_2O_3 + 12H_2O$ scheidet sich aus einer heissgesättigten Lösung von Arsentrijodid in Wasser in Form dünner, perlglänzender Schuppen ab. Dieselben verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure alles Wasser.

[1]) Siehe Erkl. 1971.

---

56). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Schwefel oder über die Sulfide des Arsens.

Frage 751. Was ist über die Verbindbarkeit des Arsens mit Schwefel zu bemerken?

Antwort. Arsen und Schwefel vereinigen sich beim Schmelzen sehr leicht und in jedem Verhältnis direkt miteinander. Man kann daher auf trockenem Wege bestimmte chemische Verbindungen dieser Elemente nur durch Zusammenschmelzen der beiden Körper in den durch ihre Atomgewichte bestimmten Gewichtsverhältnissen darstellen.

Erkl. 1972. Man vermutet, dass noch mehr Schwefelverbindungen des Arsens existieren. Schon *Berzelius* und *Mitscherlich* führten die Verbindungen: $As_{12}S$ und As_2S_9 an. Dieselben wurden aber später als Gemenge erkannt.

Von den Sulfiden des Arsens sind folgende näher bekannt [1]):

1). Arsendisulfid $= As_2S_2$
2). Arsentrisulfid $= As_2S_3$ und
3). Arsenpentasulfid $= As_2S_5$

[1]) Siehe Erkl. 1972.

1). Ueber das Arsendisulfid oder Zweifach-Schwefelarsen im allgemeinen.

Formel $= As_2S_2$. Molekulargewicht = 214.

Frage 752. Was ist von dem Arsendisulfid erwähnenswert?

Antwort. Das Arsendisulfid (As_2S_2), welches sich in der Natur als Realgar oder Sandarach [1]) in dicken, rubinroten Prismen von muscheligem Bruch und 3,5 spezifischem Gewicht kristallisiert findet, wird erhalten, wenn man in den durch die Formel ausgedrückten Gewichtsverhältnissen: a). Arsen und Schwefel zusammenschmilzt, b). Arsentrioxyd und Schwefel oder c). Arsen- und Schwefelkies der Sublimation unterwirft:

a). . . $\underset{\text{Arsen}}{As_4} + \underset{\text{Schwefel}}{2S_2} = \underset{\text{Arsendisulfid}}{2As_2S_2}$

b). $\underset{\text{Arsentrioxyd}}{4As_2O_3} + \underset{\text{Schwefel}}{7S_2} = \underset{\text{Arsendisulfid}}{4As_2S_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{6SO_2}$

c). $FeS_2 + \underset{\text{Arsenkies}}{FeAs_2} + \underset{\text{Schwefelkies}}{2FeS_2} = \underset{\text{Arsendisulfid}}{As_2S_2} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{4FeS}$

Es schmilzt sehr leicht, erstarrt stets kristallinisch und lässt sich in reinem Zustand nicht amorph erhalten [2]).

In zugeschmolzener Röhre mit einer Lösung von saurem Natriumcarbonat auf 150° erhitzt, wird es von demselben in reichlicher Menge aufgenommen und beim Erkalten in grossen Kristallen wieder ausgeschieden.

Das Arsendisulfid ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Schwefelnatrium-, Schwefelkalium- und Schwefelammoniumlösung, damit Sulfosalze bil-

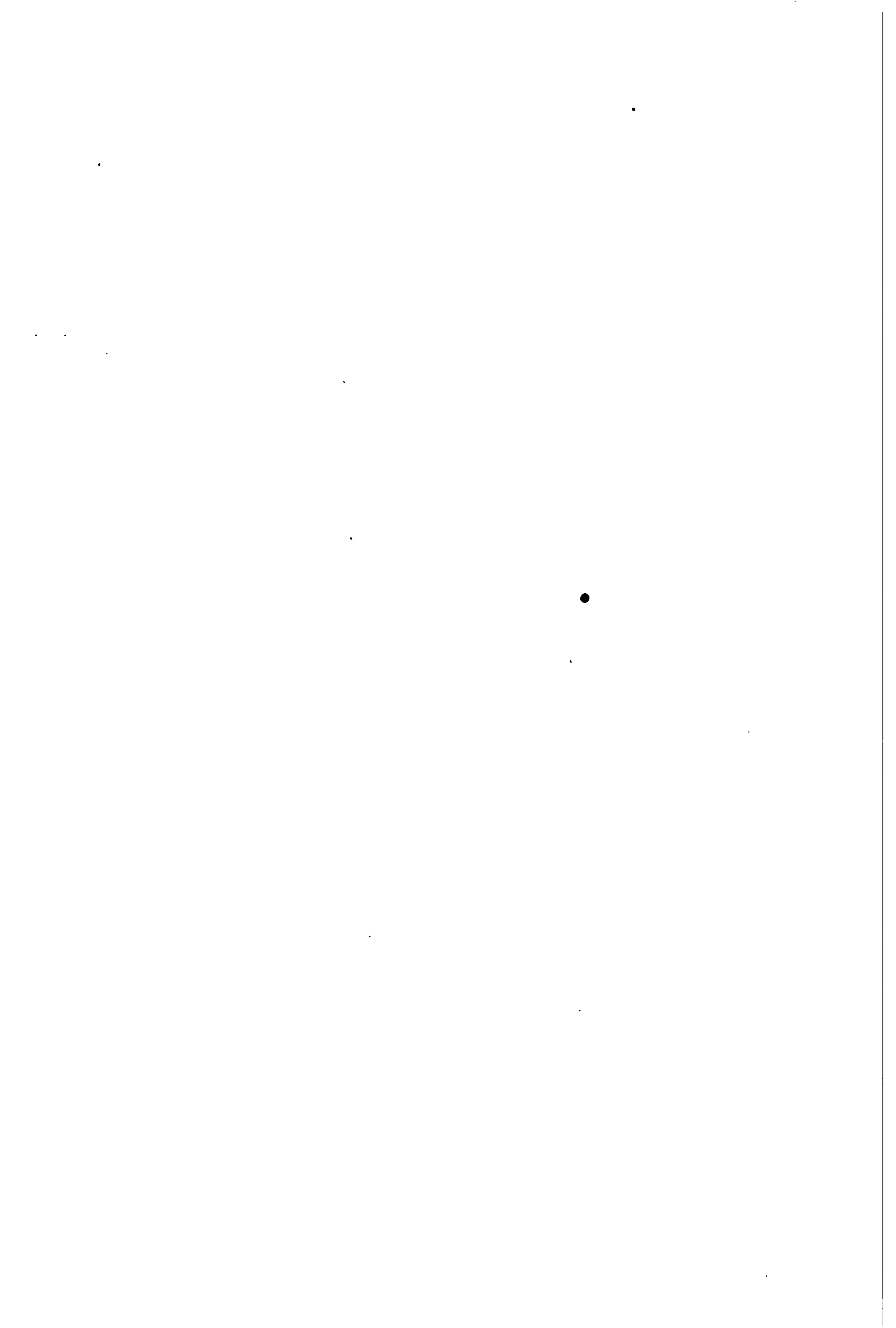
Erkl. 1973. Das Arsendisulfid (As_2S_2) ist noch unter folgenden Namen bekannt: Arsenmonosulfid, Arsensulfid, Arsensulfür, Arsensubsulfür, Rauschrot, Rotglas, rotes Arsenikglas, Rotrauschgelb, rotes Schwefelarsen, unterarsenigsaures Sulfid, hyposulfarsenige Säure etc.

In fremden Sprachen führt das Arsendisulfid unter anderem folgende Bezeichnungen: lateinisch = Arsenicum sulfuratum, Arsenicum rubrum; englisch = Red orpiment, Realgar; französisch = Sulfure rouge d'arsenic, Arsenic rouge; arabisch = Rahegh asseffar; chinesisch = Hiong-hoång, Tsee-houang; spanisch = Rejalgar; holländisch = Mansil; italienisch = Realgar, Risigallo; türkisch = Zernek.

Erkl. 1974. Mit dem reinen Arsendisulfid oder Realgar (As_2S_2) ist nicht zu verwechseln das unter den Namen: roter Arsenik, rotes Arsenikglas, Arsenikrubin, Rubinschwefel etc. in den Handel gebrachte und nicht konstant zusammengesetzte Produkt, indem man bei der Darstellung des letzteren hauptsächlich die Farbe berücksichtigt, und je nachdem eine dunklere oder hellere Farbe erwünscht ist, auch das Arsen oder den Schwefel vorwalten lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1973 u. Antw. auf Frage 723.
[2]) " " 1974.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

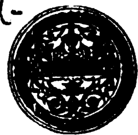


634. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 627. — Seite 721—736.
Mit 3 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 627. — Seite 721—736. Mit 3 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

dend, aus welchen es durch Säuren wieder ausgeschieden wird:

$$As_2S_2 + Na_2S = Na_2As_2S_3$$

Arsen-disulfid, Schwefel-natrium, Schwefel-arsennatrium

$$Na_2As_2S_3 + 2HCl = As_2S_2 + H_2S + 2NaCl$$

Schwefel-arsennatrium, Chlorwasser-stoff, Arsen-disulfid, Schwefel-wasserstoff, Chlor-natrium

An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Arsentrioxyd und Schwefeldioxyd:

$$2As_2S_2 + 7O_2 = 2As_2O_3 + 4SO_2$$

Arsen-disulfid, Sauer-stoff, Arsen-trioxyd, Schwefel-dioxyd

und mit Salpeter gemischt mit glänzender, weithin sichtbarer Flamme [1]).

Es bildet zerrieben ein orangegelbes Pulver, diente früher vielfach als Malerfarbe, wird jetzt noch in der Schrotfabrikation, seltener in der Kattundruckerei und mit Kalk gemischt zum Enthaaren der Schaffelle benutzt. Das künstlich dargestellte Arsendisulfid ist giftig [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1975.
[2]) „ „ 1976.

Erkl. 1975. Ein Gemisch von 2 Teilen Arsendisulfid (oder rotem Arsenik), 7 Teilen Schwefel und 24 Teilen Salpeter bildet in der Kunstfeuerwerkerei den Satz zu dem sogen. indianischen Weissfeuer, welches mit einer glänzenden, blendendweissen, in sehr grosser Entfernung sichtbaren Flamme verbrennt.

Erkl. 1976. Das natürlich vorkommende Arsendisulfid (Realgar) ist unschädlich, da es vom Magensaft nicht angegriffen wird. Es sollen die Chinesen sogar Trinkbecher aus dem natürlichen Realgar darstellen. Schneller nachteilig oder giftig wirkt aber wegen des Ueberschusses von Arsen das künstliche Realgar des Handels.

2). Ueber das Arsentrisulfid oder Dreifach-Schwefelarsen im allgemeinen.

Formel = As_2S_3. Molekulargewicht = 246.

Frage 753. Was kann man von dem Arsentrisulfid anführen?

Antwort. Das Arsentrisulfid [1]) findet sich als Operment oder Auripigmentum in gelben, glänzenden, rhombischen Prismen und Blättchen von 3,46 spezif. Gewicht in der Natur.

Es lässt sich durch Zusammenschmelzen und durch Sublimation der entsprechenden Mengen Schwefel und Arsentrioxyd, sowie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Chlorwasserstoff angesäuerte Lösung von Arsentrioxyd oder eine solche von Arsentrichlorid darstellen:

[1]) Siehe Erkl. 1977.

Erkl. 1977. Das Arsentrisulfid (As_2S_3) führt unter andern noch folgende Namen: Rauschgelb, gelbes Arsenikglas, arseniges Sulfid, Arsensupersulfür, Arsensulfid, Arsentersulfid, sulfarsenige Säure etc.

In fremden Sprachen wird das Arsentrisulfid bezeichnet: lateinisch = Arsenicum flavum seu citrinum; englisch = Yellow arsenic; französisch = Sulfure jaune d'arsenic, Orpiment ou Orpin; arabisch = Arsanikun, Zarnik; chinesisch = Pi-Choâng, Chehouang; spanisch = Oropimente; indisch = Hurtal; italienisch = Orpimento; persisch = Zirneik zird; schwedisch = Operment; im Tamil = Aridarum u. s. w.

Erkl. 1978. Wird Arsentrisulfid in eine Lösung von Kaliumthiohydrat (Kaliumhydrosulfid) gebracht, so bildet sich metathioarsenigsaures Kalium (metasulfarsenigsaures Kalium) oder orthothioarsenigsaures Kalium oder dithioarsenigsaures Kalium und Schwefelwasserstoff:

$$As_2S_3 + 2KSH = 2KAsS_2 + H_2S$$

Arsentrisulfid, Kaliumthiohydrat, Metathioarsenigsaures Kalium, Schwefelwasserstoff

$$As_2S_3 + 6KSH = 2K_3AsS_3 + 3H_2S$$

Orthothioarsenigsaures Kalium

In Ammoniumthiohydrat löst sich das Arsentrisulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu orthothioarsenigsaurem Ammonium und in den einfachen Schwefelmetallen zu thiodiarsenigsauren Salzen von der allgemeinen Formel $= m_4As_2S_5$:

$$As_2S_3 + 6(NH_4)SH = 2(NH_4)_3AsS_3 + 3H_2S$$

Arsentrisulfid, Ammoniumthiohydrat, Orthothioarsenigsaures Ammonium, Schwefelwasserstoff

$$As_2S_3 + 2K_2S = K_4As_2S_5$$

Schwefelkalium, Thiodiarsenigsaures Kalium

Von den wässerigen Lösungen der Hydrate und Carbonate der Alkalien wird das Arsentrisulfid unter Bildung von Arseniten und Thioarseniten und Wasser aufgenommen:

$$2As_2S_3 + 4NaOH = NaAsO_2 + 3NaAsS_2 + 2H_2O$$

Arsentrisulfid, Natriumhydroxyd, Metaarsenigsaures Natrium, Metathioarsenigsaures Natrium, Wasser

Die Zersetzung der Thioarsenite durch stärkere Säuren in Arsentrisulfid, Schwefelwasserstoff und das Salz der betreffenden Säure erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$2KAsS_2 + 2HCl = As_2S_3 + H_2S + 2KCl$$

Metathioarsenigsaures Kalium, Chlorwasserstoff, Arsentrisulfid, Schwefelwasserstoff, Chlorkalium

$$2K_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 3H_2S + 6KCl$$

Orthothioarsenigsaures Kalium, Chlorkalium

$$2(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 3H_2S + 6(NH_4)Cl$$

Orthothioarsenigsaures Ammonium, Chlorwasserstoff, Arsentrisulfid, Schwefelwasserstoff, Chlorammonium

$$K_4As_2S_5 + 4HCl = As_2S_3 + 2H_2S + 4KCl$$

Thiodiarsenigsaures Kalium, Chlorwasserstoff, Arsentrisulfid, Schwefelwasserstoff, Chlorkalium

$$3NaAsS_2 + NaAsO_2 + 4HCl = 2As_2S_3 + 4NaCl + 2H_2O$$

Metathioarsenigsaures Natrium, Metaarsenigsaures Natrium, Chlorwasserstoff, Arsentrisulfid, Chlornatrium, Wasser.

$$4As_2O_3 + 9S_2 = 4As_2S_3 + 6SO_2$$

Arsentrioxyd, Schwefel, Arsentrisulfid, Schwefeldioxyd

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$$

Arsentrioxyd, Schwefelwasserstoff, Arsentrisulfid, Wasser

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

Arsentrichlorid, Schwefelwasserstoff, Arsentrisulfid, Chlorwasserstoff

Auf trockenem Wege erhalten, bildet das Arsentrisulfid eine gelbe, amorphe, glasige Masse und durch Fällung gewonnen ein citronengelbes Pulver.

Es schmilzt leicht zu einer rubinroten Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem rubinrot durchscheinenden Glase erstarrt, lässt sich sublimieren und verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Arsentri- und Schwefeldioxyd:

$$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$$

Arsentrisulfid, Sauerstoff, Arsentrioxyd, Schwefeldioxyd

Von den wässerigen Lösungen der Schwefelmetalle und der Thiobasen wird das Arsentrisulfid leicht zu thioarsenigsauren Salzen gelöst, welche teils der Formel: $mAsS_3$ = Orthosulf- oder Orthothioarsenite, teils der Formel: $mAsS_2$ = Metasulf- oder Metathioarsenite und teils der Formel $m_4As_2S_5$ = Thiodiarsenite entsprechen.

Auch von den Hydraten und Carbonaten der Alkalimetalle, sowie von kohlensaurem Ammonium wird das Arsentrisulfid aufgenommen, indem sich Arsenite und Thioarsenite bilden, aus welch letzteren stärkere Säuren wieder Arsentrisulfid ausscheiden [1].

Das Arsentrisulfid wird von verdünnten Säuren kaum, von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen, dagegen von starker Salpetersäure vollständig oxydiert.

Sowohl das feingemahlene, natürliche und künstliche, wie auch das auf nassem Wege erhaltene Arsentrisulfid wurden früher unter dem Namen „Königsgelb" vielfach als Malerfarbe benutzt, ist aber

[1]) Siehe Erkl. 1978.

gegenwärtig durch die Chromfarben fast vollständig ersetzt. Es dient unter anderem noch zur Reduktion des Indigos (Opermentküpe) und hie und da mit gelöschtem Kalk gemischt als Enthaarungsmittel in der Weissgerberei etc. unter dem Namen „Rhusma“ [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1979.

Erkl. 1979. Rhusma, ein Gemisch von 1 Teil Arsentrisulfid, 5 Teilen Aetzkalkpulver und 4 Teilen heissen Wassers, wurde früher häufig von den altgläubischen Israeliten als Enthaarungsbrei angewendet.

3). Ueber das Arsenpentasulfid oder Fünffach-Schwefelarsen im allgemeinen.

Formel = As_2S_5. Molekulargewicht = 310.

Frage 754. Was ist von dem Arsenpentasulfid zu erwähnen?

Antwort. Schmilzt man Arsentrisulfid und Schwefel in den der Formel entsprechenden Gewichtsverhältnissen zusammen, so entsteht Arsenpentasulfid [1]):

$$\underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} = \underset{\text{Arsenpentasulfid}}{As_2S_5}$$

Das Arsenpentasulfid wird aber auch erhalten, wenn lösliche Thioarsenate [2]) durch eine stärkere Säure zersetzt werden:

$$\underset{\text{Thioarsensaures Natrium}}{2Na_3AsS_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3H_2S} + \underset{\text{Arsenpentasulfid}}{As_2S_5}$$

Durch Schmelzen gewonnen, bildet das Arsenpentasulfid eine elastische Masse, welche bald hart und leicht zerreiblich wird, und auf nassem Wege dargestellt, ein feines, gelbes Pulver.

Es lässt sich leicht schmelzen und im Kohlendioxydstrome [3]) sublimieren, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, wird aber von Salpetersäure oxydiert.

Von heissen Lösungen der Alkalihydroxyde, sowie von Ammoniak wird das

[1]) Siehe Erkl. 1980.
[2]) „ „ 1981.
[3]) „ „ 1982.

Erkl. 1980. Das Arsenpentasulfid (As_2S_5) wird auch noch: Arseniksulfid, Arsenpersulfid, Arsensupersulfid und Sulfarsensäure genannt.

Erkl. 1981. Die Thioarsenate werden erhalten, indem man wässerige Lösungen von arsensauren Salzen mit Schwefelwasserstoff sättigt:

$$\underset{\text{Arsensaures Natrium}}{Na_3AsO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{4H_2S} = \underset{\text{Thioarsensaures Natrium}}{Na_3AsS_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

oder Arsentrisulfid und Schwefel mit einer wässerigen Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium digeriert:

$$\underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Schwefelnatrium}}{3Na_2S} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} = \underset{\text{Thioarsensaures Natrium}}{2Na_3AsS_4}$$

und hierauf die filtrierten Lösungen bis zur Kristallisation eindampft. Man erhält das Natriumthioarseniat in grossen gelblichen Prismen.

Erkl. 1982. An der Luft erhitzt, verbrennt das Arsenpentasulfid teilweise, während es im Wasserstoffstrome zu metallischem Arsen reduziert wird.

Erkl. 1983. Die Lösung des Arsenpentasulfids in Alkalihydroxyden, Alkalithiohydraten und in einfachen Schwefelmetallen erfolgt entsprechend den nachstehenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Arsenpentasulfid}}{4As_2S_5} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{24KOH} = \underset{\text{Thioarsensaures Kalium}}{5K_3AsS_4} + \underset{\text{Arsensaures Kalium}}{3K_3AsO_4} + \underset{\text{Wasser}}{12H_2O}$$

$$As_2S_5 + 6NaSH = 2Na_3AsS_4 + 3H_2S$$
Arsenpentasulfid, Natriumthiohydrat, Thioarsensaures Natrium, Schwefelwasserstoff

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$
Schwefelnatrium

Arsenpentasulfid zu arsensauren und thioarsensauren Salzen und von den Lösungen der Alkalithiohydrate und der einfachen Schwefelmetalle zu thioarsensauren Salzen gelöst [1]), aus welchen es sich beim Zusatz stärkerer Säuren wieder ausscheidet [2]).

Erkl. 1984. Die Zersetzung der thioarsensauren Salze durch stärkere Säuren in Arsenpentasulfid, das Salz der betreffenden Säure und Schwefelwasserstoff erfolgt entsprechend der Gleichung:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$
Thioarsensaures Natrium, Chlorwasserstoff, Arsenpentasulfid, Chlornatrium, Schwefelwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 1983.
[2]) „ „ 1984.

57). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Selen.

Frage 755. Was ist über die chemischen Verbindungen des Arsens mit Selen bekannt?

Antwort. Bestimmte Selenverbindungen des Arsens sind bis jetzt noch wenig bekannt. Nach *Uelsmann* fällt Selenwasserstoff aus einer chlorwasserstoffhaltigen Lösung von Arsentrioxyd einen glänzenden, dunkelbraunen Niederschlag von Arsentriselenid (As_2Se_3):

$$As_2O_3 + 3H_2Se = As_2Se_3 + 3H_2O$$
Arsentrioxyd, Selenwasserstoff, Arsentriselenid, Wasser

Auch beim Zusammenschmelzen von Arsen und Selen in den der Formel As_2Se_2 entsprechenden Gewichtsverhältnissen erhält man eine dem Arsentriselenid ähnliche Masse, das sog. Arsendiselenid: As_2Se_2.

Ebenso hat *H. v. Gerichten* durch Zusammenschmelzen von Arsen, Schwefel und Selen in den durch die Formel As_2SeS_2 gegebenen Gewichtsverhältnissen die beiden Arsenselenschwefelverbindungen As_2SeS_2 = Arsensulfoselenür und As_2SSe_2 = Arsenselenosulfür erhalten, von welchen das Arsensulfoselenür (As_2SeS_2) eine rotdurchscheinende, glänzend schwarze Masse bildet, welche sich in Ammoniumthiohydrat zu einer dunkelbraunen, leicht zersetzbaren Flüssigkeit löst, und das Arsenselenosulfür (As_2SSe_2) einen undurchsichtigen, dunklen, kristallinischen Körper darstellt, der sich unverändert

Erkl. 1985. Das der Formel $As_2S_2O_3$ entsprechende Arsenoxysulfid ist nicht bekannt, sondern nur ein Derivat desselben, das Salz: $AsSO.OK + H_2O$, welches entsteht, wenn Schwefelwasserstoff in eine kaltgesättigte Lösung von neutralem arsensaurem Kalium geleitet wird.

destillieren lässt und von Ammoniumthiohydrat mit tiefgelber Farbe aufgenommen wird[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1985.

58). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Tellur.

Frage 756. Was ist über die chemischen Verbindungen des Arsens mit Tellur zu bemerken?

Antwort. Von den Tellurverbindungen des Arsens sind bis jetzt nur zwei bekannt, nämlich:

Arsenditellurid $= As_2Te_2$ und
Arsentritellurid $= As_2Te_3$

welche beide durch Zusammenschmelzen der Elemente in den durch die Formeln bestimmten Gewichtsverhältnissen gewonnen werden. Die erstere dieser Verbindungen ist undeutlich kristallinisch, die andere jedoch deutlich nadelförmig kristallisiert.

59). Ueber die chemischen Verbindungen des Arsens mit Phosphor.

Frage 757. Was ist von den Phosphorverbindungen des Arsens erwähnenswert?

Antwort. Von den Phosphorverbindungen des Arsens ist nur das Phosphorarsen = PAs genauer bekannt.

Dasselbe entsteht und scheidet sich als hellrotbrauner Niederschlag aus, wenn trockenes Arsenwasserstoffgas in Phosphortrichlorid oder Phosphorwasserstoffgas in Arsentrichlorid geleitet wird:

$$PCl_3 + AsH_3 = PAs + 3HCl$$
Phosphortrichlorid, Arsenwasserstoff, Phosphorarsen, Chlorwasserstoff

$$AsCl_3 + PH_3 = PAs + 3HCl$$
Arsentrichlorid, Phosphorwasserstoff, Phosphorarsen, Chlorwasserstoff

Das Phosphorarsen (PAs) stellt in trockenem Zustand ein dunkelrotbraunes, amorphes Pulver dar, wird durch Wasser, Säuren und Alkalien leicht zersetzt und

Erkl. 1986. Eine schwarze, glänzende und sich an der Luft entzündende Masse erzielte *Pelletier* beim Zusammenschmelzen von Phosphor und Arsen unter Wasser, und eine ähnliche Substanz erhielt *Landgrebe* als braunes Sublimat, als er ein Gemisch von gleichen Teilen Phosphor und Arsen im Sandbade bis zur dunkeln Rotglut erhitzte. Beide Produkte sind aber wahrscheinlich keine bestimmten chemischen Verbindungen.

verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Arsentrioxyd und Phosphorpentoxyd [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1986.

O. Ueber das Antimon oder Stibium.

Symbol = Sb. Atomgewicht = 120. (Drei- und fünfwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Antimons im allgemeinen.

Frage 758. Wie findet sich das Antimon hauptsächlich in der Natur?

Erkl. 1987. Das Antimon oder Stibium (Sb) wird auch noch: Spiessglas, Spiessglanzmetall und Spiessglanzkönig etc. genannt. In fremden Sprachen führt es unter anderen die folgenden Bezeichnungen: lateinisch = Antimonium, Stibium, Regulus Antimonii; englisch = Antimony; französisch = Antimoine; arabisch = Ismud, Aitmat, Antimum naï; dänisch = Spidsglands; indisch und persisch = Surmeh; italienisch, portugiesisch und spanisch = Antimonio; holländisch = Spiesglas; polnisch = Spisglane, Antimonu; im Sanskrit = Sauvira; schwedisch = Spetsglans; im Tamil = Anjana, Kalloe; im Telugu = Lanjanum; türkisch = Demir bozan u. s. w.

Erkl. 1988. Mit dem Grauspiessglanzerz kommen hauptsächlich folgende Verbindungen des Schwefelantimons mit Schwefelmetallen vor: der Bournonit = $3\,CuS_2, Sb_2S_3 + 2(3\,PbS, Sb_2S_3)$; der Zinkenit = PbS, Sb_2S_3; der Jamesonit = $3\,PbS, 2\,Sb_2S_3$; der Plagionit = $4\,PbS, 3\,Sb_2S_3$; das Federerz = $2\,PbS, Sb_2S_3$ und der Kupferantimonglanz = Cu_2S_2, Sb_2S_3.

Erkl. 1989. Als Sauerstoffverbindung, entstanden durch Zersetzung des Grauspiessglanzerzes auf den Gängen infolge Einwirkung der Atmosphärilien, findet sich das Antimon in geringen Mengen: als Weissspiessglanzerz oder Antimonoxyd = Sb_2O_3; als Spiessglanzocker oder Antimonsäureanhydrid = Sb_2O_5; als Rotspiessglanzerz od. Antimonoxysulfuret = Sb_2OS_2.

In Verbindung mit Schwefelsilber, Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelkupfer, Schwefel und Nickel bildet das Schwefelantimon bezw. das Antimon die reichen Silbererze: Sprödglanzerz = $6\,Ag_2S, Sb_2S_3$ und dunkles Rotgültigerz = $3\,Ag_2S, Sb_2S_3$, die verschiedenen Fahlerze und den Nickelantimonglanz = $NiS_2, NiSb_2$.

Antwort. Das Antimon [1]), welches in der Natur zwar sehr verbreitet, aber nirgends in grossen Massen vorkommt, findet sich hauptsächlich als Schwefelantimon oder sog. Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz (Sb_2S_3), als strahliges, kristallinisches oder blätteriges und dichtes Mineral in den metallführenden Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, in Deutschland (Erzgebirg, Hardt, Fichtelgebirg, am Harz), in Ungarn und Böhmen, in Frankreich und England, zusammen mit Quarz, Braunspath, Kalkspath, Schwerspath, Eisenspath, Schwefelkies etc. [2])

Gediegen oder mit Sauerstoff verbunden, wird das Antimon vorzugsweise am Harz, in der Dauphinée und in Böhmen, jedoch nur in geringer Menge und begleitet von anderen Antimonerzen gefunden [3]).

Auch in Eisenerzen, in eisenhaltigen Mineralwassern, in Steinkohlen und im Flusssande lässt sich sehr häufig Antimon nachweisen.

[1]) Siehe Erkl. 1987.
[2]) „ „ 1988.
[3]) „ „ 1989.

2). Ueber die Gewinnung oder Darstellung des Antimons im allgemeinen.

Frage 759. Wie wird das Antimon dargestellt?

Antwort. Das Antimon (Sb) wird hüttenmännisch direkt aus dem Grauspiessglanzerz oder aus dem durch Ausschmelzen des letzteren (Absaigern) erhaltenen reineren Schwefelantimon (Antimonum crudum) dargestellt und zwar entweder durch Schmelzen des Erzes oder rohen Schwefelantimons mit Eisen, (sogen. Niederschlagsarbeit), oder durch Rösten oder Oxydation desselben und Schmelzen des oxydierten Antimons mit Kohle und Flussmittel (sog. Reduktionsarbeit).

Wird nämlich Schwefelantimon mit Eisen [1]) zusammengeschmolzen, so bildet sich Schwefeleisen, und Antimon scheidet sich ab [2]):

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Eisen}}{Fe_3} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{3FeS} + \underset{\text{Antimon}}{Sb_2}.$$

und wird Schwefelantimon in Flammenöfen geröstet, so entstehen neben kleinen Mengen von Antimonoxysulfid (Sb_2S_2O), unter Entweichen von Schwefeldioxyd, Antimonoxyd und Antimontetroxyd, welche beim Glühen mit Kohle und etwas kohlensaurem Natrium zu Antimon reduziert werden:

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{3Sb_2S_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{14O_2} = \underset{\text{Antimontrioxyd}}{2Sb_2O_3} + \underset{\text{Antimontetroxyd}}{Sb_2O_4} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{9SO_2}$$

$$\underset{\text{Antimontrioxyd}}{2Sb_2O_3} + \underset{\text{Antimontetroxyd}}{Sb_2O_4} + \underset{\text{Kohle}}{10C} = \underset{\text{Antimon}}{6Sb} + \underset{\text{Kohlenmonoxyd}}{10CO}$$

In vollkommen reinem Zustand lässt sich das Antimon indessen nur erhalten, wenn man in einem Tiegel 10 Teile chemisch reines Antimontrioxyd mit 8 Teilen entwässertem kohlensaurem Na-

[1]) Siehe Erkl. 1990.
[2]) „ „ 1991.

Erkl. 1990. Zur Reduktion des Schwefelantimons eignet sich am besten Schmiedeeisen, indem sich nur das reinere Eisen leicht mit Schwefel verbindet, Gusseisen aber sehr kohlenstoffreich ist.

Erkl. 1991. Beim Schmelzen von Eisen mit Schwefelantimon entstehen zwei sich von einander scheidende flüssige Produkte, wovon das untere, spezifisch schwerere aus Antimon und das obere, spezifisch leichtere aus Schwefeleisen besteht. Man lässt die ganze Schmelze allmählich erkalten und trennt dann durch Hammerschläge den Antimonregulus vom Schwefeleisen. Es bedürfen 100 Teile Schwefelantimon, welche aus 71,5 Antimon und 28,5 Schwefel bestehen, zur vollständigen Entschwefelung 42 Teile Eisen (z. B. kleine rostfreie Nägel). Bei der Anwendung eines erheblichen Ueberschusses von Eisen erfolgt keine vollständige Trennung des Antimons vom Schwefeleisen, indem dann eine schwer schmelzbare Legierung von Antimon und Eisen entsteht. Aber auch bei der Innehaltung der richtigen Verhältnisse übersteigt die Ausbeute 55 % des Gewichts vom angewandten Schwefelantimon nicht. Da nun die Schwerschmelzbarkeit des Schwefeleisens eine ziemlich hohe Temperatur erfordert, so ist es vorteilhaft, bei diesem Reduktionsprozesse Körper zuzusetzen, welche mit dem Schwefeleisen eine leicht schmelzbare, dünnflüssige und spezifisch leichte Verbindung bilden. Letzteres wird erreicht, wenn dem Schwefelantimon noch 10 % zerriebenes, entwässertes, schwefelsaures Natrium und 3 % Holzkohlenpulver zugemischt werden. Es bildet sich dann Schwefelnatrium, welches mit dem Schwefeleisen eine leicht schmelzbare, dünnflüssige Schlacke bildet und die Antimonregulusausbeute vermehrt sich um ca. 10 %.

Erkl. 1992. Das gewöhnliche Antimon oder der Regulus antimonii enthält in der Regel ausser etwas Arsen erhebliche Mengen von Blei, Kupfer und anderen Metallen. Letztere lassen sich nach *Otto* in der Weise entfernen, dass man den Regulus wiederholt zusammen mit etwas Schwefelantimon unter tüchtigem Durchrühren der Masse mit einer Thonpfeifenröhre schmilzt:

$$\underset{\text{Blei}}{3Pb} + \underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} = \underset{\text{Schwefelblei}}{3PbS} + \underset{\text{Antimon}}{2Sb}$$

Von beigemengtem Arsen befreit man das Antimon, indem man dasselbe wiederholt unter Zusatz von Salpeter und kohlensaurem Natrium schmilzt:

$$As_4 + 10NaNO_3 + 6Na_2CO_3 = 4Na_3AsO_4 +$$
Arsen Salpetersaures Natrium Kohlensaures Natrium Arsensaures Natrium

$$10NaNO_2 + 6CO_2$$
Salpetrigsaures Natrium Kohlendioxyd

trium und 2 Teilen Holzkohlenpulver schmilzt[1]):

$$Sb_2O_3 + 3C = 3CO + 2Sb$$
Antimontrioxyd Kohle Kohlenmonoxyd Antimon

[1]) Siehe Erkl. 1992.

3.) Ueber die Eigenschaften des Antimons im allgemeinen.

Frage 760. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Antimons?

Antwort. Das Antimon (Sb), welches nur in einer einzigen metallischen, kristallinischen Modifikation existiert, ist glänzend silberweiss, den Metallen sehr ähnlich, hat ein ausgeprägtes kristallinisches und körnig-blätteriges Gefüge, kristallisiert ähnlich wie Arsen und Tellur in Rhomboëdern, welche dem Würfel sehr nahe kommen [1]), und ist hart und spröde, so dass es sich leicht zu Pulver zerreiben lässt.

Es hat ein spezifisches Gewicht von 6,7 bis 6,8, verändert sich unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen an der Luft nicht, schmilzt bei 425°, verbrennt bei starker Rotglut unter Verbreitung eines geruchlosen, weissen Rauches zu Antimontri- und Antimontetroxyd [2]):

$$2Sb_2 + 5O_2 = 2Sb_2O_3 + Sb_2O_4$$
Antimon Sauerstoff Antimontrioxyd Antimontetroxyd

lässt sich aber im Wasserstoffstrome in der Weissglühhitze destillieren.

Von mässig konzentrierter Salpetersäure wird das Antimon in der Wärme zu Antimontrioxyd:

$$2Sb + 6HNO_3 = Sb_2O_3 + 3H_2O +$$
Antimon Salpetersäure Antimontrioxyd Wasser

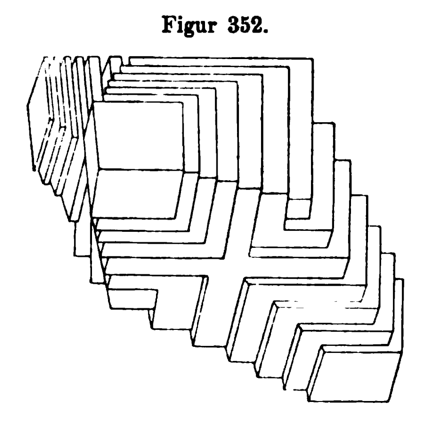
$$6NO_2$$
Stickstofftetroxyd

und von heisser, konzentrierter Schwefelsäure in schwefelsaures Antimon übergeführt:

[1]) Siehe Erkl. 1993.
[2]) „ „ 1994.

Erkl. 1993. Lässt man wie beim Schwefel (siehe Antwort der Frage 497) in grösserer Menge geschmolzenes Antimon oberflächlich erkalten, stösst dann die Decke durch und giesst hierauf den noch flüssigen Teil des Antimons ab, so findet man nach dem vollständigen Entfernen der Decke, dass der Hohlraum in dem Schmelztiegel mit spitzen Antimonrhomboëdern ausgekleidet ist. — Auf der Oberfläche der in den Handel kommenden Antimonbrote (Regulus Antimonii stellatus) charakterisiert sich die kristallinische Struktur durch farrenkrautähnliche Figuren. Während nun bei den künstlich dargestellten Antimonkristallen nur das Hauptrhomboëder hervortritt, so sind die natürlich vorkommenden Antimonkristalle komplizierter ausgebildet, indem letztere, wie die Figur 352 veranschaulicht, aus vielen, in der Grösse stetig abnehmenden und in paralleler Stellung mit ihren Endecken aneinander verwachsenen Rhomboëdern bestehen.

Figur 352.



$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2$$

Antimon, Schwefelsäure, Schwefelsaures Antimon, Wasser, Schwefeldioxyd

Das Antimon vereinigt sich mit Chlor unter lebhafter Feuererscheinung [1]), wird jedoch von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen, aber von Königswasser zu Antimontrichlorid und bei längerer Einwirkung zu Antimonpentachlorid gelöst:

$$2Sb + \underbrace{4HNO_3 + 6HCl}_{\text{Königswasser}} = 2SbCl_3 + 5H_2O + 3NO_2 + NO$$

Antimon, Königswasser, Antimontrichlorid, Wasser, Stickstofftetroxyd, Stickstoffdioxyd

$$3SbCl_3 + 4HNO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + 5H_2O + 3NO_2 + NO$$

Antimontrichlorid, Salpetersäure, Chlorwasserstoff, Antimonpentachlorid, Wasser, Stickstofftetroxyd, Stickstoffdioxyd

Mit den übrigen Halogenen, sowie mit Schwefel und Phosphor und einigen anderen Elementen verbindet sich das Antimon leicht direkt und bildet mit den Metallen wichtige Legierungen.

Erkl. 1994. Schmilzt man in einem kleinen, eisernen Löffel oder mittels des Lötrohrs in einem Kohlengrübchen etwas Antimon und giesst dann einen Tropfen auf ein Blatt Papier, so zerspringt derselbe unter leichtem Knistern und Verbreiten eines weissen Rauches in zahllose, kleinere Kügelchen, die radienförmig auseinander laufen und auf dem Papier durch Bräunen desselben und Hinterlassen von Antimonoxyd ein charakteristisches Bild erzeugen.

[1]) Siehe Experiment 179.

---

4). Ueber die Verwertung des Antimons im allgemeinen.

Frage 761. Was ist über die Verwertung des Antimons zu erwähnen?

Antwort. Das Antimon findet eine ausgedehnte Verwertung. Ausser zur Darstellung von technisch wichtigen Antimonpräparaten dient das Antimon insbesondere zur Gewinnung vieler wertvollen Legierungen, indem es den Metallen eine grössere Härte und höheren Glanz verleiht. So bildet es mit anderen Metallen das Material zur Herstellung der Buchdruckerlettern, des Britanniametalls und anderer zur Fabrikation von

Erkl. 1995. Wird ein Gemeng von 70 Teilen Antimon und 30 Teilen Eisenfeile bei Weissglut geschmolzen, so resultiert die sog. *Réaumur*sche Legierung, welche so hart ist, dass sie beim Feilen Funken sprüht.

Von sonstigen Antimonlegierungen bestehen: Die Buchdruckerlettern aus 4 Blei, 1 Antimon und etwas Kupfer und Wismut; zu Knöpfen und Leuchtern etc. aus 10 Zinn und 1 Antimon; zu Löffeln etc. aus 7 Zinn und 1 Antimon; das Britanniametall aus 9 Zinn und 1 Antimon; zu Schmucksachen aus 100 Zinn,

8 Antimon, 2 Wismut und 2 Kupfer; das Queensmetall aus 9 Zinn, 1 Antimon, 1 Blei und 1 Wismut.

Mit Kalium und Natrium bildet das Antimon pyrophorische Legierungen, welche sich in der Feuchtigkeit entzünden. Eine solche erhält man in Form einer schwarzen Masse, wenn man 100 Teile Brechweinstein mit 3 Teilen Kienruss in einer Thonretorte einige Stunden lang glüht.

Erkl. 1996. Die sog. Antimonbronze fällt als schwarzes Pulver aus, wenn in eine Lösung von Antimontrioxyd metallisches Zink gelegt wird.

Schmuck- und Gebrauchsgegenständen geeigneten Legierungen [1]).

In feinzerteiltem Zustand wird das Antimon unter der Bezeichnung „Eisenschwarz" [2]) als Bronzefarbe in den Handel gebracht, indem es den mit demselben beriebenen Gegenständen das Ansehen von blankem Stahl erteilt.

[1]) Siehe Erkl. 1995.
[2]) „ Erkl. 1996.

5). Ueber die Entdeckung des Antimons im allgemeinen.

Frage 762. Was ist über die Entdeckung des Antimons zu bemerken?

Erkl. 1997. *Basilius Valentinus* beschrieb seine Entdeckung des Antimons unter dem Titel: Triumpfwagen des Antimons.

Erkl. 1998. Ueber die Herkunft des Namens Antimon finden sich in *Graham-Ottos* Werken folgende Angaben:

„Im Mittelalter wurden Antimonpräparate viel von Mönchen als Heilmittel und zwar verkehrt und zum Schaden der Patienten angewandt. *Franz II* (1515—1547) erliess deshalb einen den Gebrauch des Antimons verbietenden Befehl gegen die Mönche [ἀντὶ μόναχον (anti monachon) = gegen einen Mönch], woher das Antimon (Gegenmönch) seinen Namen haben soll. Nach anderen soll der Mönch *Basilius Valentinus* gefunden haben, dass die Schweine von Antimon fett würden (siehe Erkl. 1999), und da er mit letzterer Eigenschaft auch seine Klosterbrüder gerne zu erfreuen wünschte, so wies er ihnen den Gebrauch seiner Antimonialien an, woran aber viele starben. Daher habe das Metall als ein Gift für Mönche seinen Namen erhalten."

Erkl. 1999. Der Gebrauch bezw. Missbrauch des Schwefelantimons bei der Tiermast ist heute noch üblich. Es wird nämlich durch Schwefelantimon bei den Tieren eine rasche, aber krankhafte Fettablagerung und Anschwellung der Leber hervorgerufen, an welcher dieselben, wenn sie nicht rechtzeitig geschlachtet werden, zu Grunde gehen. Diese tierquälerische und für den Genuss des Fleisches, Fettes und der Leber durchaus nicht ungefährliche Mastmethode steht besonders im Elsass noch in voller Blüte, indem mit derselben bei den Gänsen abnorm grosse, aber krankhafte Lebern erzielt werden, deren Genuss aber nicht selten Krankheit erzeugt.

Antwort. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt. *Dioscorides* und *Plinius* erwähnten dasselbe als „στίμμι" (stimmi) und „stibium".

Im Orient wurde es äusserlich als Heilmittel benutzt. Auch wird das mineralische Schwefelantimon bereits in der Bibel an verschiedenen Stellen und zwar als ein Mittel erwähnt, dessen sich die Frauen zum Schwärzen der Augenbraunen bedienten. In späterer Zeit wurde das Mineral Antimon, Spiessglas und Spiessglanz genannt, welche Namen schliesslich auch auf das reine Element übergegangen sind.

Die Abscheidung des Antimons aus seiner Schwefelverbindung wurde zuerst gegen das Ende des 15. Jahrhunderts von *Basilius Valentinus* gelehrt [1]).

Das Antimon gehört zu denjenigen Elementen, mit welchen sich die Alchimisten besonders eifrig beschäftigten.

So wurden schon von *Basilius Valentinus* sowie von *Paracelsus* Antimonpräparate innerlich und äusserlich als Heilmittel angewandt und von dem ersteren die Darstellung von antimonsaurem Kalium und Chlornantimonium gelehrt [2]).

Die genaueren Untersuchungen der Antimonverbindungen sind hauptsächlich von *Berzelius* und *H. Rose* ausgeführt worden.

[1]) Siehe Erkl. 1998.
[2]) „ „ 1999.

60). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit Wasserstoff.

Frage 763. Was ist über die Hydrüre des Antimons zu bemerken?

Antwort. Mit Sicherheit ist bis jetzt nur eine Wasserstoffverbindung des Antimons bekannt [1]). Es ist dies das dem Arsentrihydrür entsprechende und ausserordentlich ähnliche Antimontrihydrür oder Antimonwasserstoffgas = SbH_3.

[1]) Siehe Erkl. 2000.

Erkl. 2000. *Ruhland* und *Marchand* beobachteten bei der Elektrolyse von Chlorammonium, bei welcher sie einen Antimonstab als negativen Pol benützten, an letzterem die Bildung schwarzer Flocken, in denen sie „festen Antimonwasserstoff" vermuteten. Eine ähnliche, Wasserstoff und Antimon enthaltende Substanz bleibt zurück, wenn eine Legierung von 1 Teil Antimon mit 5 Teilen Zink durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Es wurde aber bislang ein reiner, fester Antimonwasserstoff noch nicht erzielt.

Ueber das Antimonwasserstoffgas oder Antimontrihydrür im allgemeinen.

Formel = SbH_3. Molekulargewicht = 123.

Frage 764. Was ist von dem Antimonwasserstoffgas erwähnenswert?

Antwort. Analog den Umständen, unter welchen sich Arsenwasserstoff bildet, entsteht auch Antimonwasserstoffgas [1]).

Wird also zu Zink und verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure eine solche Antimonverbindung gebracht, aus welcher metallisches Zink das Antimon fällt, z. B. Antimonoxyd oder ein Salz desselben oder Antimonchlorid, so entwickelt sich Antimonwasserstoffgas:

$$\underset{\text{Zink}}{x\,Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{x\,H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{x\,ZnSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{x\,H_2}$$

$$\underset{\text{Zink}}{6\,Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6\,H_2SO_4} + \underset{\text{Antimontrioxyd}}{Sb_2O_3} = \underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{6\,ZnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Antimonwasserstoff}}{2\,SbH_3}$$

Reiner bezw. freier von Wasserstoffgas wird das Antimonwasserstoffgas erhalten, wenn eine Legierung von 3 Teilen Zink und 2 Teilen Antimon oder Antimonkalium bezw. Antimonnatrium mit

[1]) Siehe Erkl. 2001.

Erkl. 2001. Das Antimonwasserstoffgas führt noch die Namen: Wasserstoffantimonid und Hydriumantimonür. Ferner wird häufig auch noch die Bezeichnung „Stibin" für Antimonwasserstoff entsprechend „Arsin" für Arsenwasserstoff angewandt.

Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure zersetzt werden[1]).

Der Antimonwasserstoff (SbH_3) bildet ein farb- und geruchloses Gas, welches in reinem Zustand ein spezifisches Gewicht von 4,3298 (Wasserstoff = 1) hat.

Es lässt sich an der Luft entzünden und verbrennt mit grünweisser und stark leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches zu Antimontrioxyd und Wasser:

$$2SbH_3 + 3O_2 = Sb_2O_3 + 3H_2O$$

Antimonwasserstoff, Sauerstoff, Antimontrioxyd, Wasser

Leitet man das Antimonwasserstoffgas durch eine stellenweise auf Rotglut erhitzte Röhre, etwa einen *Marsh*schen Apparat, so zerfällt es in Wasserstoff und Antimon, welch letzteres sich dicht an den erhitzten Stellen als silberglänzender Antimonspiegel ansetzt:

$$2SbH_3 = Sb_2 + 3H_2$$

Antimonwasserstoff, Antimon, Wasserstoff

Hält man in die Antimonwasserstoffflamme einen kalten Körper, etwa eine Porzellanscherbe, so setzt sich das Antimon auf derselben als russiger, schwarzer Antimonfleck ab und der Wasserstoff verbrennt zu Wasser[2]):

$$4SbH_3 + 3O_2 = 2Sb_2 + 6H_2O$$

Antimonwasserstoff, Sauerstoff, Antimon, Wasser

Lässt man das Antimonwasserstoffgas eine Lösung von salpetersaurem Silber passieren, so scheidet sich schwarzes Antimonsilber aus[3]):

$$SbH_3 + 3AgNO_3 = SbAg_3 + 3HNO_3$$

Antimonwasserstoff, Salpetersaures Silber, Antimonsilber, Salpetersäure

Der Antimonwasserstoff, welcher 1837 von *Thompson* und *Pfaff* und fast gleichzeitig noch von anderen Chemikern entdeckt wurde, hat nur ein wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 2002. Der Antimonspiegel unterscheidet sich darin von dem Arsenspiegel, dass er, wegen der geringeren Flüchtigkeit des Antimons, sich in der Röhre schon vor und an der erhitzten Stelle ansetzt. Ausserdem lässt der Antimonbeschlag, wenn man ihn stärker erhitzt, mit der Lupe kleine geschmolzene Metallkügelchen erkennen. Auch wird er von unterchlorigsaurem Natrium nicht verändert (siehe Erkl. 1924).

Erkl. 2003. Ein besonders charakteristisches Reagens zur Unterscheidung des Antimonwasserstoffs von Arsenwasserstoff ist das Quecksilberchlorid ($HgCl_2$). Lässt man nämlich diese Gase gegen ein mit Quecksilberchloridlösung befeuchtetes Papier streichen, so wird auf demselben von Antimonwasserstoff infolge Ausscheidung von metallischem Antimon ein dunkelgrauer, und von Arsenwasserstoff infolge Ausscheidung von Arsen und Quecksilberchlorür zuerst ein gelber und dann ein brauner Flecken erzeugt:

$$2SbH_3 + 6HgCl_2 = 3Hg_2Cl_2 + Sb_2 + 6HCl$$

Antimonwasserstoff, Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, Antimon, Chlorwasserstoff

$$4AsH_3 + 12HgCl_2 = 6Hg_2Cl_2 + As_4 + 12HCl$$

Arsenwasserstoff, Arsen

[1]) Siehe Antwort der Frage 729.
[2]) „ Erkl. 2002.
[3]) „ „ 2003.

61). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit den Halogenen, die sog. Antimonhaloide.

Frage 765. Welche Antimonhaloide sind bis jetzt bekannt?

Antwort. Das Antimon verbindet sich mit Chlor und Fluor in zwei der Drei- und Fünfwertigkeit entsprechenden Verhältnissen und mit den übrigen Halogenen nur in einem der Trivalenz entsprechenden Verhältnis. Es sind demnach auch folgende, hauptsächlich den analogen Phosphorverbindungen ähnliche Antimonhaloide bekannt:

1). Antimontrichlorid = $SbCl_3$
2). Antimonpentachlorid = $SbCl_5$
3). Antimontribromid = $SbBr_3$
4). Antimontrijodid [1] = SbJ_3
5). Antimontrifluorid = $SbFl_3$ und
6). Antimonpentafluorid = $SbFl_5$.

Erkl. 2004. Nach *van der Espt* soll ein Antimonpentajodid (SbJ_5) entstehen, wenn 1 Teil Antimonpulver mit 5 Teilen Jod destilliert oder Antimonwasserstoffgas in eine alkoholische Jodlösung geleitet wird und rote Kristalle bilden, welche durch Wasser in Antimonsäurehydrat und Jodwasserstoff zerfallen. Die Existenz dieser Verbindung hat sich aber nicht bestätigt, da auf obige Weise nur Antimontrijodid erhalten wird.

[1]) Siehe Erkl. 2004.

1). Ueber das Antimontrichlorid oder Dreifach-Chlorantimon im allgemeinen.

Formel = $SbCl_3$. Molekulargewicht = 226.

Frage 766. Wie kann das Antimontrichlorid erhalten werden?

Antwort. Man lässt trockenes Chlorgas auf überschüssiges Antimon einwirken:

$$\underset{\text{Antimon}}{Sb_2} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Antimontrichlorid}}{2\,SbCl_3}$$

Man löst Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure und trennt hierauf das entstandene Antimontrichlorid von der überschüssigen Säure durch fraktionierte Destillation:

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6\,HCl} = \underset{\text{Antimontrichlorid}}{2\,SbCl_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3\,H_2S}$$

Man destilliert ein Gemisch von 7 Teilen Quecksilberchlorid und 3 Teilen Schwefelantimon [1]):

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{3\,HgCl_2} + \underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} = \underset{\text{Schwefelquecksilber}}{3\,HgS} + \underset{\text{Antimontrichlorid}}{2\,SbCl_3}$$

Erkl. 2005. Das Antimontrichlorid kann unter anderem auch dargestellt werden, indem man ein Gemisch von 1 Teil schwefelsaurem Antimon und 2 Teilen Chlornatrium (Kochsalz) der Destillation unterwirft:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Antimon}}{Sb_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6\,NaCl} = \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Antimontrichlorid}}{2\,SbCl_3}$$

Früher destillierte man antimontrioxydhaltige Präparate oder reines Antimontrioxyd mit Kochsalz und Schwefelsäure, z. B. 6 Teile trockenes Kochsalz, 7 Teile konzentrierte Schwefelsäure, welche noch mit 3½ Teilen Wasser verdünnt wurde, und 5 Teile Antimontrioxyd und wechselte die Vorlage, sobald das Uebergehende anfing, in der Kälte zu erstarren. Hierbei erfolgte die Antimontrichloridbildung in zwei Prozessen:

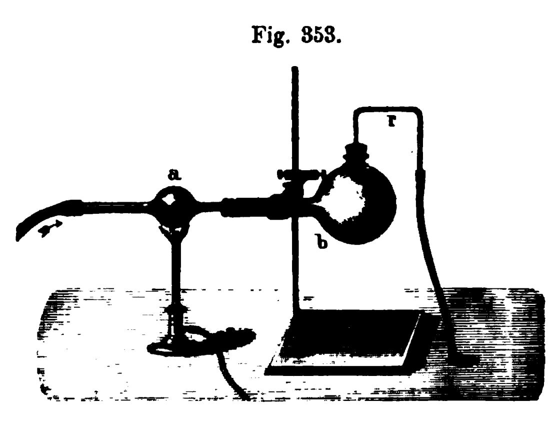
$$\underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl}$$

$$\underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} + \underset{\text{Antimontrioxyd}}{Sb_2O_3} = \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Antimontrichlorid}}{2\,SbCl_3}$$

[1]) Siehe Erkl. 2005.

Frage 767. Wie kann man die Antimontrichloridbildung experimentell veranschaulichen?

Fig. 353.



Erkl. 2006. Wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen von Antimontrichlorid handelt, stellt man praktischer zuerst Antimonpentachlorid dar (siehe Erkl. 2016) und führt hierauf dasselbe durch Zusetzen von Antimonpulver in Antimontrichlorid über:

$$3SbCl_5 + 2Sb = 5SbCl_3$$

Antimonpentachlorid, Antimon, Antimontrichlorid

Antwort. Experiment 327. Man bringe in die Kugel a des durch die Figur 353 versinnlichten Apparats, von welchem r nach einem Abzug führt, einige erbsengrosse Antimonstückchen. Hierauf lasse man unter gleichzeitigem Erhitzen des Antimons in a, aus einem mit der Kugelröhre a verbundenen Chlorentwickler, einen langsamen Strom von gut getrocknetem Chlorgas durch den Apparat gehen. Es entwickeln sich dann dichte, weisse Dämpfe von Antimontrichlorid, welche sich teils in dem kälteren Teile der Kugelröhre a und teils in der Vorlage b zu einer butterartigen, zerfliesslichen Masse verdichten, während das nicht gebundene Chlor und die nicht kondensierten Dämpfe durch die Röhre r in den Abzug entweichen[1]).

[1]) Siehe Erkl. 2006.

Frage 768. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich hauptsächlich das Antimontrichlorid?

Erkl. 2007. Das Antimontrichlorid ($SbCl_3$) wird auch noch einfach: Antimonchlorid und Antimonchlorür genannt.

Erkl. 2008. Das Antimontrichlorid wird kristallisiert erhalten, wenn man von geschmolzenem und teilweise erstarrtem Antimontrichlorid das flüssige ausgiesst, oder wenn man eine heissgesättigte Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff langsam abkühlen lässt.

Erkl. 2009. Das Antimonyloxychlorid $(SbO)_4OCl_2$ wird kurz „Algarotpulver" genannt, weil es von dem Arzte *Algarotus* zu Verona am Ende des 16. Jahrhunderts zuerst dargestellt und vielfach als Arzneimittel in den Handel gebracht wurde.

Antwort. Das Antimontrichlorid[1]) bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine weisse oder farblose, durchscheinende, weiche und blätterig kristallinische[2]), schwere Masse, welche ein spezif. Gewicht von 2,67 hat, bei 72° schmilzt und bei 223° siedet, an feuchter Luft schwach raucht und zerfliesst.

Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, wird von wenig oder chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser unzersetzt aufgenommen, durch mehr Wasser aber in Antimonoxychlorid und durch viel Wasser in Antimonyloxychlorid oder sog. Algarotpulver[3]) zersetzt:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

Antimontrichlorid, Wasser, Antimonoxychlorid, Chlorwasserstoffsäure

$$4SbCl_3 + 5H_2O = 10HCl + (SbO)_4OCl_2$$

Antimontrichlorid, Wasser, Chlorwasserstoff, Antimonyloxychlorid

[1]) Siehe Erkl. 2007.
[2]) „ „ 2008.
[3]) „ „ 2009.

Mit den löslichen Chloriden stark basischer Metalle bildet das Antimontrichlorid kristallinische Verbindungen[1]), z. B.:

$$3\,KCl + SbCl_3 = K_3SbCl_6$$

Chlorkalium — Antimontrichlorid — Kalium-Antimoniumchlorid

[1]) Siehe Erkl. 2010.

Erkl. 2010. In wasserfreiem Zustand verbindet sich das Antimontrichlorid direkt mit Stickstofftetroxyd zu einer festen, gelben und gut kristallisierenden Verbindung, welche aber noch nicht genauer untersucht ist.

Frage 769. Was kann man von der Verwertung des Antimontrichlorids anführen?

Antwort. Das Antimontrichlorid[1]) ($SbCl_3$) wird in der Medizin als Aetzmittel[2]), in verdünntem Zustand oder mit Oel gemischt zum Brünieren von Eisenwaren, namentlich der Flintenläufe, zum Beizen von Silbergegenständen, ferner zur Bereitung verschiedener wichtiger Antimonpräparate, wie Antimonzinnober etc., sowie zur Darstellung von Lackfarben benutzt.

[1]) Siehe Erkl. 2011.
[2]) „ „ 2012.

Erkl. 2011. In reiner, starrer Form wird das Antimontrichlorid wegen seiner weichen, butterähnlichen Konsistenz (Beschaffenheit) auch Antimonbutter (Butyrum Antimonii) genannt. Als Flüssigkeit ist das Antimontrichlorid unter den Bezeichnungen: Liquor stibii muriatici, Butyrum Antimonii liquidum, Cauterium antimoniale bekannt.

Erkl. 2012. Das Antimontrichlorid bildet einen Bestandteil der gegen Krebs gerühmten *Landolph*ischen Aetzpasta.

---

2). Ueber das Antimonpentachlorid im allgemeinen.

Formel = $SbCl_5$. Molekulargewicht = 297.

Frage 770. Was ist von dem Antimonpentachlorid zu erwähnen?

Antwort. Wird feingepulvertes Antimon in Chlorgas geschüttet, so vollzieht sich die Vereinigung beider Elemente zu Antimonpentachlorid unter Feuererscheinung[1]):

$$Sb_2 + 5\,Cl_2 = 2\,SbCl_5$$

Antimon — Chlor — Antimonpentachlorid

Sättigt man geschmolzenes Antimontrichlorid mit trockenem Chlorgas, so entsteht Antimonpentachlorid[2]):

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$$

Antimontrichlorid — Chlor — Antimonpentachlorid

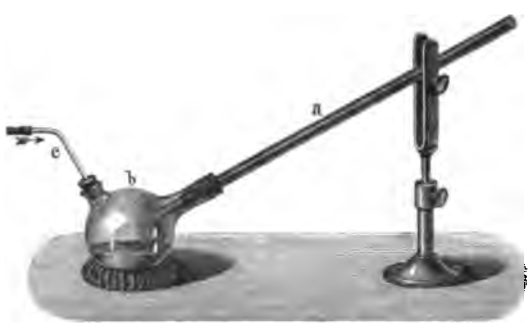
Leichter und billiger lässt sich das Antimonpentachlorid aber auf folgende Weise erhalten:

[1]) Siehe Experiment 179.
[2]) „ Erkl. 2013.

Erkl. 2013. Das Antimonpentachlorid ($SbCl_5$) führt noch folgende Bezeichnungen: Antimonchlorid, Antimonpentachlorür, Antimonsuper- oder -perchlorid, Antimonsuper- oder -perchlorür und Fünffach-Chlorantimon.

Erkl. 2014. Das Chlorgas wird auf dem Wege durch die Antimonfüllung so rasch und vollständig gebunden, dass kaum Spuren desselben aus der Oeffnung der Röhre entweichen. Es genügt denn auch, die Mündung der Röhre a (siehe Figur 354) einfach gegen die Oeffnung eines Abzugs zu kehren.

Figur 354.

Man füllt die ca. $^1/_2$ Meter lange, 2 Centimeter weite und unten etwas verjüngte Röhre a (siehe Fig. 354) mit groben Stücken metallischen Antimons, befestigt sie dann mit dem grösseren Tubulus der Kugelvorlage b, während man in den kleineren Tubulus der letzteren die Zuleitungsröhre c einsetzt. Hieraus verbindet man diese mit einem Chlorentwickler, welcher mit einem Trockenapparate versehen ist, und gibt schliesslich dem ganzen Apparate die in der Fig. 354 gezeigte Lage, so dass die Röhre a genügendes Gefälle bekommt und mit der Oeffnung gegen einen Abzug gerichtet ist[1]).

Lässt man dann von c aus einen lebhaften Strom von trockenem Chlorgas durch den Apparat gehen, so wird dasselbe von dem Antimon in a unter starker Wärmeentwicklung gebunden und in der Vorlage b rinnt fortwährend flüssiges Antimonpentachlorid herab. — Das in der Röhre a zunächst entstehende feste Antimontrichlorid wird nämlich von dem nachdringenden Chlorgas in flüssiges Antimonpentachlorid übergeführt[2]). — Füllt man dann in dem Masse Antimon nach, als dieses in dem unteren Teile der Röhre a verschwindet, indem man das noch in der Röhre befindliche abwärts schiebt, so kann man mit diesem verhältnismässig kleinen Apparate ziemlich rasch grössere Mengen von Antimonpentachlorid darstellen[3]).

[1]) Siehe Erkl. 2014.
[2]) „ „ 2015.
[3]) „ „ 2016.

Erkl. 2015. Das in dem Antimonpentachlorid enthaltene Trichlorid wird einfach durch Einleiten von Chlor in die Flüssigkeit in Pentachlorid übergeführt.

Erkl. 2016. Auch in den Fällen, wo man grössere Mengen von Antimontrichlorid gewinnen will, bietet das nebenstehende Verfahren den praktischsten Weg. Es werden dann aber noch in einer Retorte je 18 Teile des so erhaltenen Antimonpentachlorids mit 5 Teilen Antimonpulver versetzt. Hierbei erhitzt sich die Masse und geht in Antimontrichlorid über:

$$\underset{\text{Antimonpentachlorid}}{3SbCl_5} + \underset{\text{Antimon}}{Sb_2} = \underset{\text{Antimontrichlorid}}{5SbCl_3}$$

das einigemal durch fraktionierte Destillation gereinigt wird, bei welcher man die zuerst übergehende und durch etwas Chloreisen gelb gefärbte Anteile trennt.

Frage 771. Welche Eigenschaften hat hauptsächlich das Antimonpentachlorid?

Antwort. Das Antimonpentachlorid ($SbCl_5$) bildet eine farblose oder schwach gelbe, widrig riechende, ätzende und an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur erstarrt, bei — 6° schmilzt, sich nicht unzersetzt destillieren lässt und bei 100° anfängt, sich in Antimontrichlorid und Chlor zu dissociieren:

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ **Das vollständige**

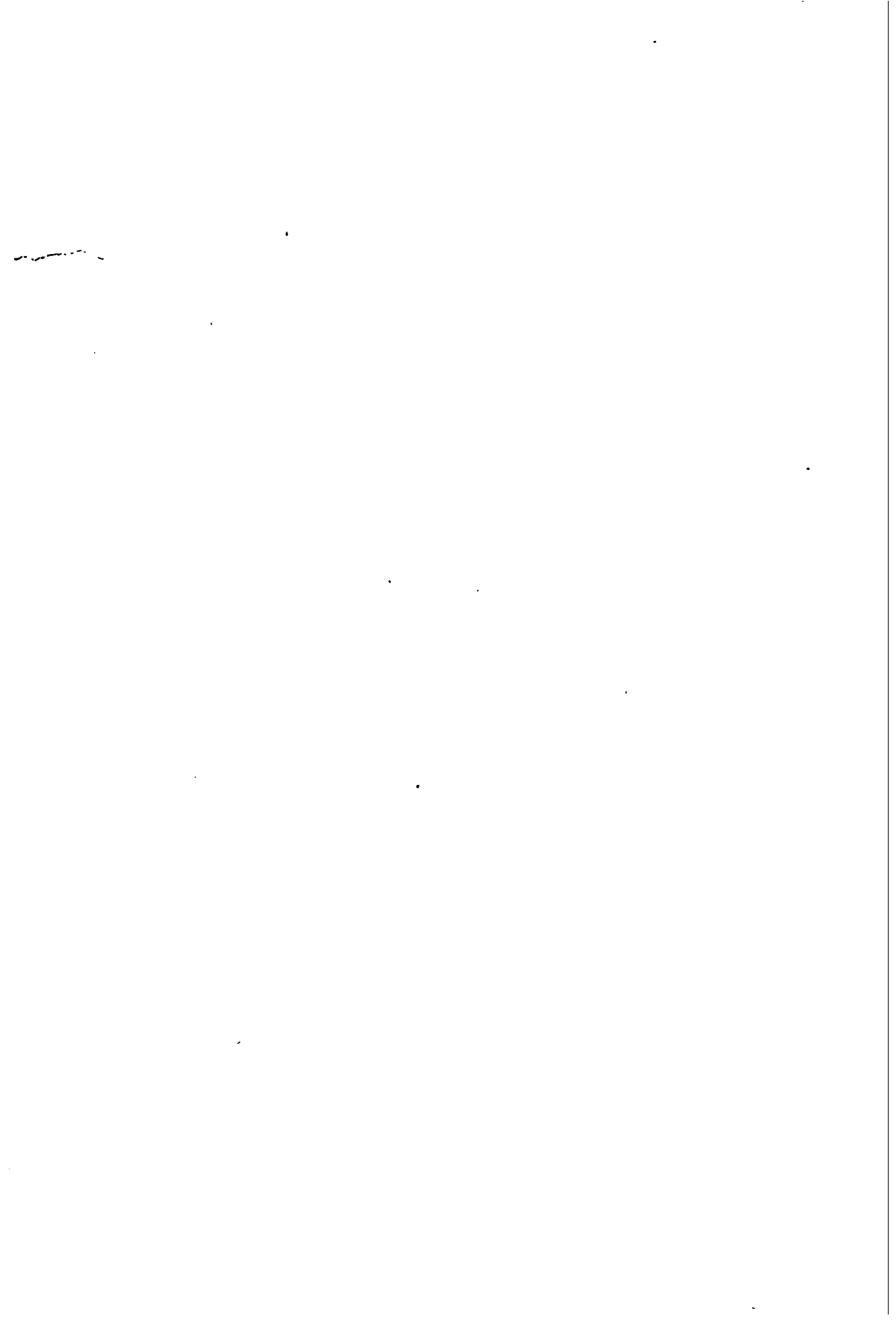
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

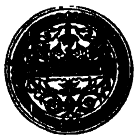


635. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 634. — Seite 737—752.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.
Fortsetzung von Heft 634. — Seite 737—752.

Inhalt:

Stuttgart 1889.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen **selbständigen Kapiteln** angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen **aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 2017. Das Antimonoxychlorid von der Formel SbO_2Cl ist nicht weiter untersucht. Es bildet sich aus dem Antimonpentachlorid entsprechend der Gleichung:

$$SbCl_5 + 2H_2O = SbO_2Cl + 4HCl$$

Antimonpentachlorid, Wasser, Antimonoxychlorid, Chlorwasserstoff

Erkl. 2018. Antimonpentachlorid-Selentetrachlorid $= SbCl_5SeCl_4$, ein gelblich weisses Pulver, erhält man am besten, wenn man 1 Atomgewicht Arsen und 1 Atomgewicht Antimon zusammenschmilzt, dann das Gemenge unter Luftabschluss mit trockenem Chlor behandelt und hierauf die erhaltene weissliche Masse durch Aufgiessen auf einen trockenen Ziegelstein von dem überschüssigen Antimonchlorid befreit.

Antimonpentachlorid-Selenacichlorid $= SbCl_5Se_2OCl_2$ scheidet sich nach dem Erkalten eines Gemisches von Antimonpentachlorid und Selenoxychlorid in feinen weissen Nadeln aus.

Antimonpentachlorid-Schwefeltetrachlorid $= SbCl_5SCl_4$ bleibt bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Schwefelantimon als weissfarbiges Pulver zurück.

Erkl. 2019. Das Antimonpentachlorid findet als leicht Chlor abgebender Körper Verwendung zur Chlorierung anderer Verbindungen und bildet auch ein gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Antimontrichlorids. — Es wurde von *H. Rose* 1835 entdeckt.

$$SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2$$

Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid, Chlor

Es gibt an leicht mit Chlor verbindbare Körper Chlor ab. So entsteht z. B. Kohlenoxychlorid, wenn trockenes Kohlenmonoxydgas in erwärmtes Antimonpentachlorid geleitet wird [1].

Aus der Luft zieht das Antimonpentachlorid Wasser an und erstarrt zu dem Hydrate $SbCl_5 + 4H_2O$, welches sich aus wenig Wasser unzersetzt umkristallisieren lässt, mit mehr Wasser aber in Antimonoxychlorid [2]) von der Formel $= SbO_2Cl$ und mit viel Wasser in Pyroantimonsäure und Chlorwasserstoff zerfällt:

$$2SbCl_5 + 7H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10HCl$$

Antimonpentachlorid, Wasser, Pyroantimonsäure, Chlorwasserstoff

Mit den Chlorverbindungen des Schwefels, Selens, Phosphors, Eisens, Aluminiums etc., sowie mit Stickstoffdi- und tetroxyd vereinigt sich das Antimonpentachlorid zu kristallisierenden Verbindungen wie: $2SbCl_5NO$, $3SbCl_5 2(NO_2)$ etc. [3])

Mit Antimon verbindet sich das Antimonpentachlorid unter starker Wärmeentwickelung zu Antimontrichlorid [4]).

[1]) Siehe Antwort der Frage 489.
[2]) „ Erkl. 2017.
[3]) „ „ 2018.
[4]) „ „ 2019.

3). Ueber das Antimontribromid im allgemeinen.

Formel $= SbBr_3$. Molekulargewicht = 359.

Frage 772. Was ist von dem Antimontribromid erwähnenswert?

Antwort. Antimon und Brom vereinigen sich unter Feuererscheinung zu Antimontribromid ($SbBr_3$).

Das Antimontribromid sublimiert beim Erhitzen zu einer farblosen, kristallinischen Masse. Es schmilzt bei 90°,

Erkl. 2020. Nach *Nicklès* wird das Antimontribromid leicht und gut kristallisiert erhalten, wenn man Antimonpulver mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff digeriert, hierauf die Lösung vom überschüssigen Antimon abgiesst und dann verdunsten lässt.

[1]) Siehe Erkl. 2020.

siedet zwischen 265 und 280°, hat ein spezif. Gewicht von 4,148 bei 23° und wird von Wasser wie das Antimontrichlorid zersetzt.

4). Ueber das Antimontrijodid im allgemeinen.

Formel = SbJ_3. Molekulargewicht = 500.

Frage 773. Was ist von dem Antimontrijodid anzuführen?

Antwort. Lässt man Antimonpulver auf Jod wirken, so vereinigen sich dieselben unter starker Wärmeentwickelung, bei grösserer Menge unter Explosion zu Antimontrijodid (SbJ_3) [1].

Dasselbe bildet gewöhnlich eine rote kristallinische Masse, welche zwischen 414° und 427° siedet und dann unter Entwickelung roter Dämpfe sublimiert [2]. Es zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von gelbem Antimonoxyjodid und vereinigt sich mit Jodkalium, Jodammonium etc. zu gut kristallisierenden Doppelverbindungen [3].

Erkl. 2021. Das Antimontrijodid (SbJ_3) lässt sich wie das Antimontribromid durch Digestion von Antimonpulver mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff erhalten. Es scheidet sich dann aus der siedendheissen Lösung in schönen Kristallblättchen aus.

Erkl. 2022. Nach *Cooke* existiert das Antimontrijodid in 3 Modifikationen. — Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert es als hexagonales Antimontrijodid in rubinroten Kristallen, welche bei 26° ein spezif. Gewicht von 4,848 haben und bei 167° schmelzen. Bei einer Temperatur, welche 114° nicht übersteigt, sublimieren grüngelbe Kristalle, welche über 114° wieder die roten Kristalle liefern. — Wird eine Lösung von Antimontrijodid in Schwefelkohlenstoff der Luft und dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so scheiden sich monokline Kristalle aus, welche bei 22° ein spezif. Gewicht von 4,768 haben und bei 125° wieder in die rote Modifikation übergehen.

Erkl. 2023. Interessant als Beispiel der Zersetzung einer Verbindung durch ein Lösungsmittel ist die Erscheinung, dass aus den Doppelverbindungen des Antimontrijodids Schwefelkohlenstoff das Antimontrijodid auszieht.

[1] Siehe Erkl. 2021.
[2] „ „ 2022.
[3] „ „ 2023.

5). Ueber das Antimontrifluorid im allgemeinen.

Formel = $SbFl_3$. Molekulargewicht = 177.

Frage 774. Was ist von dem Antimontrifluorid zu bemerken?

Antwort. Wird Antimontrioxyd in ziemlich konzentrierte Fluorwasserstoffsäure gebracht, so wird dasselbe leicht und unter starker Wärmeentwickelung gelöst:

$$Sb_2O_3 + 6HFl = 2SbFl_3 + 3H_2O$$

Antimontrioxyd	Fluorwasserstoffsäure	Antimontrifluorid	Wasser

Beim allmählichen [1] Verdampfen die-

Erkl. 2024. Bei raschem Eindampfen der Antimontrifluoridlösung kristallisiert das Antimontrifluorid in Prismen und bei sehr raschem Eindampfen und stetem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure in kleinen Kristallschuppen.

[1] Siehe Erkl. 2024.

Erkl. 2025. Das Antimontrifluorid wird wasserfrei und in Form einer dichten, schneeartigen Masse erhalten, wenn man Quecksilberfluorid mit Antimon destilliert:

$$\underset{\text{Quecksilberfluorid}}{6\,HgFl_2} + \underset{\text{Antimon}}{2\,Sb_2} = \underset{\text{Antimontrifluorid}}{4\,SbFl_3} + \underset{\text{Quecksilber}}{3\,Hg_2}$$

Erkl. 2026. Wird an der Luft zerflossenes Antimontrifluorid destilliert, so gehen Antimontrifluorid und Fluorwasserstoffsäure über, und Antimontrioxyd bleibt zurück:

$$\underset{\text{Zerflossenes Antimontrifluorid}}{3\,SbFl_3 + 3\,H_2O} = \underset{\text{Antimontrioxyd}}{Sb_2O_3} + \underset{\text{Antimontrifluorid}}{SbFl_3} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{6\,HFl}$$

Erkl. 2027. Die Bildung von Doppelsalzen des Antimontrifluorid wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underset{\text{Antimontrioxyd}}{Sb_2O_3} + \underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{8\,HFl} = \underset{\text{Kalium-Antimoniumfluorid}}{2\,KSbFl_4} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

ser Lösung bei einer Temperatur von 70 bis 90° scheidet sich dann das Antimontrifluorid in grossen, farblosen und durchsichtigen Rhomboëdern aus [1]).

Das Antimontrifluorid ($SbFl_3$) zerfliesst leicht, raucht an der Luft nicht, lässt sich sublimieren [2]), löst sich in Wasser unzersetzt und schmeckt sauer.

Seine wässerige Lösung zerfällt beim Eindampfen in freie Fluorwasserstoffsäure und ein Antimonoxyfluorid von komplizierter Zusammensetzung, welch letztere von der Konzentration der Lösungen abhängt:

$$\underset{\text{Antimontrifluoridlösung}}{4\,SbFl_3 + 3\,H_2O} = 3\,(SbFlO) + SbFl_3 + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{6\,HFl}$$

oder $Sb_4O_3Fl_6$ Antimonoxyfluorid

Mit den Alkalimetallfluoriden bildet das Antimontrifluorid Doppelsalze, welche durch Auflösen von Antimontrioxyd und kohlensauren Alkalien in Fluorwasserstoffsäure erhalten werden [3]).

[1]) Siehe Erkl. 2025.
[2]) „ „ 2026.
[3]) „ „ 2027.

6). Ueber das Antimonpentafluorid im allgemeinen.

Formel = $SbFl_5$. Molekulargewicht = 215.

Frage 775. Was ist im wesentlichen über das Antimonpentafluorid bekannt?

Erkl. 2028. Das Antimonpentafluorid ($SbFl_5$) wurde von *Berzelius* zuerst dargestellt und von *Marignac* später bestätigt.

Antwort. Wird Antimonsäure in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, so erhält man nach dem Abdampfen der Flüssigkeit eine farblose, amorphe und gummiartige Masse, welche aus Antimonpentafluorid besteht:

$$\underset{\text{Antimonsäure}}{HSbO_3} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{5\,HFl} = \underset{\text{Antimonpentafluorid}}{SbFl_5} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Das Antimonpentafluorid [1]) ist nicht unzersetzt flüchtig und bildet mit Fluoralkalimetallen kristallisierbare, aber wenig beständige Doppelsalze, z. B. Fluorkalium-Antimoniumpentafluorid = $KSbFl_6$.

[1]) Siehe Erkl. 2028.

62). Ueber explosives Antimon im allgemeinen.

Frage 776. Was versteht man unter explosivem Antimon?

Antwort. Leitet man unter Benützung eines Stücks Antimon als Anode oder positiven Pol und einiger dünnen Kupfer- oder Platindrähte als Kathode oder negativen Pol, durch eine Lösung von Antimontrichlorid in verdünnter Chlorwasserstoffsäure einen schwachen aber konstanten Strom, so überziehen sich die den negativen Pol bildenden Drähte mit einer silberglänzenden Schicht von unreinem metallischen sog. explosiven Antimon[1]).

Dasselbe hat ein spezif. Gewicht von 5,78 und zeigt die eigentümliche und höchst auffallende Erscheinung, beim Ritzen mit einem harten, scharfkantigen Gegenstand oder beim Darüberspringen eines Induktionsfunkens augenblicklich unter Erglühen, starkem Zischen und Ausstossen einer weissen Dampfwolke, in viele Stücke zu zerspringen und explosionsartig zu zerstäuben.

Das explosive Antimon enthält nach *Böttger* 3 bis 6 % und nach *Gore* 6 bis 20 % Antimontrichlorid, und ist dessen Vorhandensein eine notwendige Bedingung der explosiven Eigenschaft dieses elektrolytisch ausgeschiedenen Antimons[2]).

Wird explosives Antimon in einer Glasröhre erhitzt, so gibt es unter explosivem Zerstieben Antimontrichlorid ab und wird es unter Wasser von 75° geritzt, so zerspringt es unter starkem Zischen. Hierbei trübt sich das Wasser infolge Bildung von Antimonoxychlorid und zeigt wegen des entstandenen Chlorwasserstoffs eine saure Reaktion.

Unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur kann das explosive Antimon, ohne dass es sich zersetzt oder explodiert und ohne dass sich Antimontrichlorid bildet, zerrieben werden[3]).

[1]) Siehe Erkl. 2029.
[2]) „ „ 2030.
[3]) „ „ 2031.

Erkl. 2029. Aehnlich wie aus einer Lösung von Antimontrichlorid, so wird auch aus Lösungen von Antimontribromid und Antimontrijodid durch einen schwachen galvanischen Strom explosives Antimon ausgeschieden. Das aus der Bromverbindung dargestellte „explosive Antimon“ enthält 18 bis 20 % Antimontribromid, hat ein spezif. Gewicht von 5,44, explodiert, für sich erhitzt, bei 160° und durch Berührung mit einem glühenden Draht, bei 121°, während das aus der Jodverbindung abgeschiedene grauschuppige Produkt 22 % Jodwasserstoff und Antimontrijodid enthält, ein spezif. Gewicht von 5,2 bis 5,8 hat und sich bei 176° zersetzt.

Erkl. 2030. Nach *R. Böttger* enthält das explosive Antimon stets etwas verdichteten Wasserstoff eingeschlossen.

Erkl. 2031. Nach *Heumann* lässt sich das explosive Antimon praktisch in folgender Weise darstellen: Man füllt ein Becherglas mit der in den Apotheken vorrätig gehaltenen Antimonchloridlösung von 1,35 spezif. Gewicht (Liquor stibii chlorati), stellt in dasselbe eine gegossene Antimonplatte und verbindet dieselbe durch Draht an dem aus der Flüssigkeit ragenden Teile mit dem positiven (Kohlen-) Pol eines Bunsenelements. Hierauf hängt man in das Becherglas, 5 cm von der Antimonplatte entfernt, mehrere dünne Platindrähte an einen quer über das Becherglas gelegten und mit dem negativen (Zink-) Pol verbundenen Kupferdraht. — Das Bunsenelement mittlerer Grösse wird zwei Tage vor Ausführung des Versuchs frisch gefüllt, so dass es bei dem Gebrauche nur noch einen schwachen Strom entwickelt. Es sind dann die Platindrähte bereits schon nach einem halben Tage mit einer dicken, kompakten Schicht von „explosivem Antimon“ überzogen. Man hat aber dabei darauf zu achten, dass die Platindrähte nicht zu dicht beisammen gehängt sind, indem im Falle die bis 10 mm dick werdenden Ablagerungen sich berühren, letztere von selbst explodieren. — Bei dem Ritzen oder Anfeilen eines solchen Antimonbelags empfiehlt es sich, die Augen durch eine Brille zu schützen.

63). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff, die sog. Oxyde des Antimons.

Frage 777. Was ist über die Sauerstoffverbindungen des Antimons im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Das Antimon vereinigt sich in drei Verhältnissen mit Sauerstoff. Dem entsprechend sind daher mit Sicherheit auch die folgenden drei Oxyde des Antimons bekannt [1]):

1). Antimontrioxyd = Sb_2O_3
2). Antimontetroxyd = Sb_2O_4 und
3). Antimonpentoxyd = Sb_2O_5,

von welchen sich nur das Antimonpentoxyd deutlich als Säureanhydrid charakterisiert, während dieses bei den beiden anderen nur in geringem Grade der Fall ist und das Antimontrioxyd starken Säuren gegenüber auch als Base auftritt und mit denselben Salze bildet.

[1]) Siehe Erkl. 2032.

Erkl. 2032. Nach *Marchand* existiert auch noch ein Antimonsuboxyd = Sb_3O_2. Es soll sich nämlich bei der elektrolytischen Zersetzung von Brechweinsteinlösung am positiven Pol unter lebhafter Gasentwickelung ein schwarzes Pulver ausscheiden, welches unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt und mit Chlorwasserstoffsäure in Antimontrichlorid und metallisches Antimon zerfällt — *Böttger* konnte aber auf diese Weise keine derartige Abscheidung, sondern nur einen weissen Ueberzug von Antimonsäure erhalten.

1). Ueber das Antimontrioxyd im allgemeinen.

Formel = Sb_2O_3. Molekulargewicht = 288.

Frage 778. Was ist über das Vorkommen des Antimontrioxyds zu erwähnen?

Antwort. Das Antimontrioxyd [1]) findet sich natürlich, namentlich in beträchtlicher Menge in der Provinz Constantine in Afrika und auf Borneo als Weissspiessglanzerz oder Antimonblüte in prismatischen und als Senarmontit in oktaëdrischen Kristallen vor.

[1]) Siehe Erkl. 2033.

Erkl. 2033. Das Antimontrioxyd (Sb_2O_3) wird auch noch „Antimonoxyd" und „Antimonigsäureanhydrid" genannt.

Frage 779. Wie kann das Antimontrioxyd erhalten werden?

Antwort. Das Antimontrioxyd lässt sich auf die mannigfachste Weise künstlich gewinnen, und sind für die Darstellung desselben unter andern hauptsächlich die folgenden Bildungsweisen massgebend:

Erhitzt man Antimon bei ungenügendem oder beschränktem Luftzutritt z. B. in einem schiefstehenden und nur lose bedeckten Tiegel, so entsteht ausser einer geringen Menge von Antimontetroxyd

Erkl. 2034. Antimon wird von Salpetersäure nicht gelöst, sondern nur oxydiert. Es hängt aber sowohl von der Konzentration der angewandten Säure, als auch von dem Verhältnis der Säure zum Antimon ab, ob nur Antimontrioxyd oder auch Antimonpentoxyd entsteht. Verdünnte Säuren liefern mit einem Ueberschuss von Antimon nur Trioxyd, während konzentrierte oder überschüssige Säuren meist Antimontetroxyd und Antimonpentoxyd liefern. Man erhält daher ein von höheren Oxyden freies Antimontrioxyd nur dann, wenn man verdünnte Salpetersäure und etwas überschüssiges Metall anwendet.

Das auf diesem bequemen und billigen Wege gewonnene Produkt, das in dem Handel unter der Bezeichnung: Stibium oxydatum griseum vorkommt, ist durch beigemengtes freies Antimon grau gefärbt, aber zu allen Verwendungen geeignet, bei welchen die Gegenwart des Metalles nichts schadet. — Dieses sogen. graue Antimonoxyd kann man auf folgende Weise gewinnen:

Man erwärmt 1 Teil aufs feinste zerriebenes Antimon mit 4 Teilen Salpetersäure von 1,2 spezif. Gewicht und 8 Teilen Wasser solange, als Einwirkung stattfindet. Hierauf digeriert man die Masse mit kochendem Wasser, bringt sie jetzt, nachdem man das letztere wieder abgegossen hat, auf ein Filter oder Koliertuch und wäscht sie dann noch öfters mit heissem Wasser aus, welchem etwas kohlensaures Natrium zugesetzt ist. Enthielt das verwendete Antimon Eisen, Kupfer, Blei und Arsen, so wurden dieselben in lösliche Verbindungen übergeführt und schliesslich fast vollständig ausgewaschen.

Aber auch auf trockenem Wege kann man ein ziemlich reines Antimontrioxyd darstellen:

Man bringt nach und nach ein Gemenge von 37 Teilen gepulvertem Antimon, 20 Teilen salpetersaurem Kalium und 17 Teilen saurem schwefelsaurem Kalium in einen rotglühenden Tiegel, schmilzt das Gemenge so lange, als Gasentwickelung stattfindet und kocht schliesslich die Masse mit Wasser aus. Das Antimontrioxyd bleibt dann zurück. — Vollkommen rein wird das Antimontrioxyd erhalten, wenn man es mittels Ammoniak aus einer kochendheissen Lösung von 1 Teil Brechweinstein in 10 Teilen Wasser fällt und dann mit warmem Wasser längere Zeit gut auswäscht.

oder antimonsaurem Antimonoxyd (Sb_2O_4) Antimontrioxyd, welches in Form glänzender Kristalle, sog. Antimonblumen (Flores Antimonii), an den Wänden des Tiegels ansublimiert:

$$2\,Sb_2 + 3\,O_2 = 2\,Sb_2O_3$$

Antimon Sauerstoff Antimontrioxyd

Kocht man Antimon mit Salpetersäure von 1,18 spezif. Gewicht, so bildet sich Antimontrioxyd und Stickstofftetroxyd entweicht[1]):

$$Sb_2 + 6\,HNO_3 = Sb_2O_3 + 3\,H_2O + 6\,NO_2$$

Antimon Salpetersäure Antimontrioxyd Wasser Stickstofftetroxyd

Wird Schwefelantimon längere Zeit geröstet, so entsteht ausser Antimontetroxyd, Antimontrioxyd und Schwefeldioxyd:

$$2\,Sb_2S_3 + 9\,O_2 = 2\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2$$

Schwefelantimon Sauerstoff Antimontrioxyd Schwefeldioxyd

$$Sb_2S_3 + 5\,O_2 = Sb_2O_4 + 3\,SO_2$$

Schwefelantimon Sauerstoff Antimontetroxyd Schwefeldioxyd

Giesst man eine heisse Lösung von Antimontrichlorid in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium, so scheidet sich Antimontrioxyd aus, Chlornatrium geht in Lösung und Kohlendioxyd entweicht:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2$$

Antimontrichlorid Kohlensaures Natrium Antimontrioxyd Chlornatrium Kohlendioxyd

Verdünnt man eine Lösung von Antimontrichlorid in Chlorwasserstoff mit Wasser, so scheidet sich Antimonoxychlorid oder sog. Algarotpulver aus. Digeriert man dann das letztere nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, so geht Chlornatrium in Lösung, Kohlendioxyd entweicht und Antimontrioxyd bleibt zurück:

---

[1]) Siehe Erkl. 2034.

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

Antimontrichlorid, Wasser, Antimonoxychlorid, Chlorwasserstoff

$$2SbOCl + Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 2NaCl + CO_2$$

Antimonoxychlorid, Kohlensaures Natrium, Antimontrioxyd, Chlornatrium, Kohlendioxyd

---

Frage 780. Welche Eigenschaften zeigt hauptsächlich das Antimontrioxyd?

Antwort. Das Antimontrioxyd (Sb_2O_3) bildet ein weisses, geschmack- und geruchloses, kristallinisches Pulver von 5,22 bis 5,6 spezif. Gewicht[1]).

An der Luft erhitzt, nimmt das Antimontrioxyd noch Sauerstoff auf und geht in Antimontetroxyd über:

$$2Sb_2O_3 + O_2 = 2Sb_2O_4$$

Antimontrioxyd, Sauerstoff, Antimontetroxyd

Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt leicht, sublimiert in höherer Temperatur und erstarrt beim Erkalten kristallinisch[2]).

Mit Kohle oder im Wasserstoffstrome geglüht, wird das Antimontrioxyd zu metallischem Antimon reduziert:

$$2Sb_2O_3 + 2C_3 = 2Sb_2 + 6CO$$

Antimontrioxyd, Kohlenstoff, Antimon, Kohlenmonoxyd

$$Sb_2O_3 + 3H_2 = Sb_2 + 3H_2O$$

Antimontrioxyd, Wasserstoff, Antimon, Wasser

Von Wasser wird das Antimontrioxyd kaum, von Chlorwasserstoffsäure aber leicht zu Antimontrichlorid gelöst:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$$

Antimontrioxyd, Chlorwasserstoff, Antimontrichlorid, Wasser

Wird das Antimontrioxyd mit saurem weinsaurem Kalium (Weinstein) und Wasser gekocht, so löst es sich unter Bildung von weinsaurem Antimonylkalium[3]) (Brechweinstein):

$$Sb_2O_3 + 2C_4H_5KO_6 = 2C_4H_4K(SbO)O_6 + H_2O$$

Antimontrioxyd, Saures weinsaures Kalium, Weinsaures Antimonyl-Kalium, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 2035.
[2]) „ „ 2036.
[3]) „ „ 2037.

Erkl. 2035. Das Antimontrioxyd ist dimorph. Es kristallisiert in Prismen und in Oktaëdern, und beträgt das spezif. Gewicht der ersteren = 5,22 und der letzteren = 5,6.

Erkl. 2036. Mit Schwefel lässt sich das Antimontrioxyd unzersetzt zu einem roten Glase, sog. Spiessglanzglas, zusammenschmelzen.

Erkl. 2037. Bei der Bildung von weinsaurem Antimonyl-Kalium [$C_4H_4K(SbO)O_6$] aus Antimontrioxyd und saurem weinsaurem Kalium wird in dem letzteren 1 Atom Wasserstoff durch das einwertige Radikal Antimonyl = SbO substituiert.

Erkl. 2038. Bei den Salzen, welche das Antimontrioxyd mit starken Säuren bildet, ist entweder das dreiwertige Antimon oder das einwertig wirkende Radikal-Antimonyl, SbO, der Wasserstoff ersetzende basische Bestandteil.

Von den Antimonsulfaten sind zu erwähnen: Das Antimontrisulfat $Sb_2(SO_4)_3$, welches sich nach dem Erhitzen von Antimontrioxyd in überschüssiger englischer Schwefelsäure in dünnen Prismen ausscheidet. Es zersetzt sich mit Wasser in das basische Antimonylsulfat: $Sb_4(SO_4)H_2O_6$. Das Antimon-Antimonylsulfat: $Sb_2O(SO_4)_2$ kristallisiert beim Erkalten einer Lösung von Antimontrioxyd in heisser Schwefelsäure von 1,6 spezif. Gewicht in Oktaëdern aus. Das Antimonylsulfat $(SbO)_2SO_4 + H_2O$ wird aus heissen Lösungen von Antimontrioxyd in noch verdünnterer Schwefelsäure in kleinen Nadeln ausgeschieden. — Die beiden letzteren Antimonsulfate zerfallen mit kochendem Wasser schliesslich wieder vollständig in ihre Bestandteile: Antimontrioxyd und Schwefelsäure.

Von den Antimonnitraten ist hauptsächlich das salpetersaure Antimon von der Formel: $\begin{matrix}OSb.O\\OSb.O\end{matrix}>NO\text{-}O\text{-}ON<\begin{matrix}O.SbO\\O.SbO\end{matrix}$ bekannt, welches durch Auflösen von Antimontrioxyd in rauchender Salpetersäure in Form von perlmutterglänzenden Schuppen erhalten wird.

Das Antimontrioxyd verhält sich gegen starke Basen wie eine schwache Säure, gegen starke Säuren wie eine Base. So löst es sich in Kali- oder Natriumhydroxydlösung zu antimonigsauren Salzen, sog. Antimoniten, und in mässig konzentrierter Schwefelsäure zu Antimontrisulfat [1]):

$$Sb_2O_3 + 2NaOH + 5H_2O =$$
Antimontrioxyd, Natriumhydroxydlösung

$$2(NaSbO_2 + 3H_2O)$$
Antimonigsaures Natrium

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
Antimontrioxyd, Schwefelsäure, Antimontrisulfat, Wasser

Das Antimontrioxyd und besonders seine Salze sind giftig und wirken brechenerregend [2]). Es ist ein kräftiges Reduktionsmittel, indem es Verbindungen, welche den Sauerstoff nur lose gebunden enthalten, denselben entzieht und dabei in Antimonpentoxyd übergeht.

[1]) Siehe Erkl. 2038.
[2]) „ „ 2039.

Erkl. 2039. Von Hydraten des Antimontrioxyd ist das Antimonhydroxyd oder Antimonylhydrat, $HSbO_2$, genauer bekannt. Es scheidet sich als schneeweisses amorphes Pulver ab, wenn eine chlorwasserstoffhaltige Lösung von Antimontrichlorid unter Umrühren in eine konzentrierte Lösung von überschüssigem kohlensaurem Alkali getröpfelt wird:

$$SbCl_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 3NaCl + CO_2 + NaHCO_3 + HSbO_2$$
Antimontrichlorid, Kohlensaures Natrium, Wasser, Chlornatrium, Kohlendioxyd, Saures kohlensaures Natrium, Antimonhydroxyd

Das Antimonhydroxyd wird von wässerigen Lösungen alkalischer Basen zu unbeständigen und der Formel $mSbO_2$ entsprechend zusammengesetzten Salzen, den sog. Antimoniten, gelöst. — Die als Antimonite bezeichneten Salze der hypothetischen antimonigen Säure bilden sich aber auch, wenn Antimontrioxyd mit kohlensaurem Alkali zusammen geschmolzen wird:

$$Sb_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaSbO_2 + CO_2$$
Antimontrioxyd, Kohlensaures Natrium, Antimonigsaures Natrium, Kohlendioxyd

2). Ueber das Antimontetroxyd im allgemeinen.

Formel = Sb_2O_4. Molekulargewicht = 304.

Frage 781. Was ist von dem Antimontetroxyd bemerkenswert?

Antwort. Das Antimontetroxyd [1]) bildet sich sowohl beim Glühen der Antimonsäure und ihres Anhydrids, des Antimonpentoxyds, als auch des Antimontrioxydes — in letzterem Falle aber nur bei Luftzutritt:

$$4HSbO_3 = 2Sb_2O_4 + 2H_2O + O_2$$
Antimonsäure, Antimontetroxyd, Wasser, Sauerstoff

$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 + O_2$$
Antimonpentoxyd, Antimontetroxyd, Sauerstoff

$$2Sb_2O_3 + O_2 = 2Sb_2O_4$$
Antimontrioxyd, Sauerstoff, Antimontetroxyd

[1]) Siehe Erkl. 2040.

Erkl. 2040. Das dem Stickstofftetroxyd analog zusammengesetzte Antimontetroxyd (Sb_2O_4) wird auch noch: „Unterantimonsäure“, „antimonsaures Antimon“ und „antimonsaures Antimonoxyd“ genannt.

Es ist unzweifelhaft als Antimonyl-Antimonat = $(SbO).O.SbO_2$ oder als ein Anhydrid von Antimonsäure und antimoniger Säure SbO_2–O–SbO zu betrachten — Antimonsaures Antimon wird die Verbindung auch genannt, da sie als eine Antimonsäure $SbO_2.OH$ aufgefasst werden kann, in welcher der Wasserstoff durch das Radikal SbO ersetzt ist.

Man erhält das Antimontetroxyd daher auch, wenn man Antimon mittels Salpetersäure oxydiert, dann die Flüssigkeit verdampft und schliesslich den Rückstand glüht.

Es bildet ein weisses Pulver von 6,69 spezif. Gewicht, schmilzt und verdampft bei höherer Temperatur nicht, sondern färbt sich nur gelb.

Erkl. 2041. Durch Oxydation von Antimon mittels Salpetersäure und Glühen der Masse erhält man aus 100 Teilen Antimon 126,6 Teile Antimontetroxyd.

Mit Antimon oder Schwefelantimon zusammengeschmolzen, liefert das Antimontetroxyd Antimontrioxyd und mit Kaliumhydroxyd Kaliumantimonit und Kaliumantimonat, indem es sich starken Basen gegenüber wie ein Säureanhydrid verhält:

$$3Sb_2O_4 + Sb_2 = 4Sb_2O_3$$

Antimon-tetroxyd, Antimon, Antimon-trioxyd

$$9Sb_2O_4 + Sb_2S_3 = 10Sb_2O_3 + 3SO_2$$

Antimon-tetroxyd, Schwefel-antimon, Antimontri-oxyd, Schwefel-dioxyd

$$Sb_2O_4 + 2KOH = H_2O + KSbO_2 + KSbO_3$$

Antimon-tetroxyd, Kalium-hydroxyd, Wasser, Kalium-antimonit, Kaliumantimonat

Erkl. 2042. Das Antimontetroxyd lässt sich auf Kohle vor dem Löthrohr nur schwierig reduzieren, indem die entstehenden Metallkörnchen stets sofort wieder zu Antimontrioxyd verbrennen. Mischt man aber vorher das Antimontetroxyd mit etwas kohlensaurem Natrium, so gelingt die Reduktion und Gewinnung eines Metallkornes leicht.

Das Antimontetroxyd ist unlöslich in Wasser, rötet in feuchtem Zustand Lackmuspapier schwach. Von Säuren, selbst von heisser Chlorwasserstoffsäure, wird das Antimontetroxyd kaum oder nur wenig angegriffen.

---

[1]) Siehe Erkl. 2041.
[2]) „ „ 2042.

3). Ueber das Antimonpentoxyd oder Antimonsäureanhydrid im allgemeinen.

Formel = Sb_2O_5. Molekulargewicht = 320.

Frage 782. Was kann man von dem Antimonpentoxyd hervorheben?

Antwort. Werden Antimonsäuren längere Zeit auf 280° bis 300° erhitzt, so verlieren dieselben Wasser und gehen in Antimonpentoxyd über:

$$2HSbO_3 = H_2O + Sb_2O_5$$

Metantimon-säure, Wasser, Antimon-pentoxyd

$$H_4Sb_2O_7 = 2H_2O + Sb_2O_5$$
Pyroantimonsäure, Wasser, Antimonpentoxyd

Das Antimonpentoxyd lässt sich daher auch erhalten, indem man feingepulvertes Antimon bis zu seiner vollständigen Oxydation mit überschüssiger, konzentrierter Salpetersäure behandelt, die Flüssigkeit hierauf eindampft und dann den Rückstand solange auf 280° bis 300° erhitzt, bis alle freie Salpetersäure verflüchtigt ist:

$$3Sb_2 + 10HNO_3 = 3Sb_2O_5 + 5H_2O + 10NO$$
Antimon, Salpetersäure, Antimonpentoxyd, Wasser, Stickstoffdioxyd

Das Antimonpentoxyd bildet ein blassgelbes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches ein spezif. Gewicht von 5,6 hat und feuchtes Lackmuspapier rötet. Bei 300° beginnt es Sauerstoff abzugeben und in Antimontetroxyd überzugehen:

$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 + O_2$$
Antimonpentoxyd, Antimontetroxyd, Sauerstoff

Es löst sich reichlich in Chlorwasserstoffsäure, nur wenig in Kaliumhydroxydlösung und geht, mit Antimon erhitzt, in Antimontrioxyd über:

$$3Sb_2O_5 + 2Sb_2 = 5Sb_2O_3$$
Antimonpentoxyd, Antimon, Antimontrioxyd

(Siehe Erkl. 2043.)

Erkl. 2043. Das Antimonpentoxyd (Sb_2O_5) unterscheidet sich von Antimontri- und -tetroxyd besonders dadurch, dass es mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak befeuchtet und dann erwärmt, sich nicht schwarz färbt. Zerreibt man nämlich etwas Antimontri- oder -tetroxyd mit etwas Wasser und bringt hierauf von der milchigen Flüssigkeit einen Tropfen auf eine Porzellanscherbe, erwärmt dieselbe und befeuchtet nun die Stelle, auf welcher der Tropfen eingetrocknet ist, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, so entsteht ein schwarzer Fleck von Silberoxydul.

64). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff und Wasserstoff, die sog. Säuren des Antimons.

Frage 783. Was ist von den Säuren des Antimons im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Dem Antimonpentoxyd entsprechen mehrere Hydrate. Man kennt daher auch eine Reihe von Antimonsäuren, von welchen:

1). die Metaantimonsäure $= HSbO_3$ und
2). die Pyroantimonsäure $= H_4Sb_2O_7$

die wichtigsten sind. Man kann sich dieselben aus Antimonpentoxyd durch

Aufnahme von 1 bezw. 2 Molekulen Wasser entstanden denken.

---

1). Ueber die Metaantimonsäure im allgemeinen.

Formel = $HSbO_3$. Molekulargewicht = 169.

Frage 784. Was ist von der Metaantimonsäure anzuführen?

Antwort. Schmilzt man Antimonpulver mit salpetersaurem Kalium und laugt nun die Schmelze mit Wasser aus, so bleibt metaantimonsaures Kalium zurück:

$$Sb_2 + 6KNO_3 = 2KSbO_3 + 4KNO_2 + 2NO_2$$

Antimon + Salpetersaures Kalium = Metaantimonsaures Kalium + Salpetrigsaures Kalium + Stickstofftetroxyd

Löst man hierauf durch längeres Kochen mit Wasser das metaantimonsaure Kalium auf, versetzt dann die Lösung mit Salpetersäure, so scheidet sich die Metaantimonsäure als weisses Pulver ab:

$$KSbO_3 + HNO_3 = HSbO_3 + KNO_3$$

Metaantimonsaures Kalium + Salpetersäure = Metaantimonsäure + Salpetersaures Kalium

Die Metaantimonsäure [1]) rötet Lackmuspapier, löst sich in Wasser und Ammoniak kaum, in Chlorwasserstoffsäure schwer, wird aber von Kalium- oder Natriumhydroxydlösung zu metantimonsaurem Kalium oder Natrium aufgenommen [2]):

$$HSbO_3 + KOH = KSbO_3 + H_2O$$

Metaantimonsäure + Kaliumhydroxyd = Metaantimonsaures Kalium + Wasser

[1]) Siehe Erkl. 2044.
[2]) „ „ 2045.

Erkl. 2044. Die Meta- oder Metantimonsäure ($HSbO_3$) wird auch noch „einbasische Antimonsäure", oder kurz „Antimonsäure" genannt.

Erkl. 2045. Das Bleisalz der Metaantimonsäure $Pb(SbO_3)_2$ bildet einen Bestandteil des unter dem Namen „Neapelgelb" bekannten Farbstoffes.

---

2). Ueber die Pyroantimonsäure im allgemeinen.

Formel = $H_4Sb_2O_7$. Molekulargewicht = 356.

Frage 785. Was ist von der Pyroantimonsäure erwähnenswert?

Antwort. Wird Antimonpentachlorid mit viel Wasser zersetzt, so scheidet sich Pyroantimonsäure [1]) aus:

[1]) Siehe Erkl. 2046.

$$2SbCl_5 + 7H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10HCl$$

Antimonpentachlorid	Wasser	Pyroantimonsäure	Chlorwasserstoff

Die Pyroantimonsäure [1]) bildet ein weisses Pulver, welches in Wasser, Säuren und Ammoniak etwas leichter als Meta- oder Metantimonsäure löslich ist [2]).

Bei 200° geht die Pyroantimonsäure, indem sie Wasser verliert, in Metantimonsäure und bei noch stärkerem Erhitzen in Antimonpentoxyd über:

$$H_4Sb_2O_7 = 2HSbO_3 + H_2O$$

Pyroantimonsäure	Metantimonsäure	Wasser

$$2HSbO_3 = Sb_2O_5 + H_2O$$

Metantimonsäure	Antimonpentoxyd	Wasser

Sie ist eine vierbasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale oder solche, in denen 4 Wasserstoffatome, und saure oder solche, in denen 2 Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, z. B. neutrales pyroantimonsaures Kalium = $K_4Sb_2O_7$ und saures pyroantimonsaures Kalium = $K_2H_2Sb_2O_7$, von welchen das letztere als Reagens auf Natriumsalze benützt wird, indem es mit denselben einen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium erzeugt:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2NaNO_3 + 6H_2O =$$

Saures pyroantimonsaures Kalium	Salpetersaures Natrium	Wasser

$$Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O + 2KNO_3$$

Saures pyroantimonsaures Natrium	Wasser	Salpetersaures Kalium

[1]) Siehe Erkl. 2047.
[2]) „ Erkl. 2048.

Erkl. 2046. Die Pyroantimonsäure lässt sich aber auch erhalten, wenn man Metantimonsäure oder deren Alkalisalz zusammen mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd schmilzt und dann die Lösung des so erhaltenen pyroantimonsauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$2HSbO_3 + 4KOH = K_4Sb_2O_7 + 3H_2O$$

Metantimonsäure	Kaliumhydroxyd	Pyroantimonsaures Kalium	Wasser

$$2KSbO_3 + 2KOH = K_4Sb_2O_7 + H_2O$$

Metantimonsaures Kalium	Kaliumhydroxyd	Pyroantimonsaures Kalium	Wasser

$$K_4Sb_2O_7 + 4HCl = H_4Sb_2O_7 + 4KCl$$

Pyroantimonsaures Kalium	Chlorwasserstoff	Pyroantimonsäure	Chlorkalium

Erkl. 2047. Die Pyroantimonsäure ($H_4Sb_2O_7$) wird analog der Phosphorsäure auch noch „Diantimonsäure" genannt. Früher führte sie aber auch die Bezeichnung: Metantimonsäure. Der letztere Name wird aber nur noch selten für die der Formel $H_4Sb_2O_7$ entsprechende Verbindung angewandt.

Erkl. 2048. Eine der Pyroantimonsäure entsprechende Zusammensetzung hat der Volgerit = $H_4Sb_2O_7 + 2H_2O$, ein bei Constantine in Algerien vorkommendes Mineral.

65). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff und Halogenen, die sog. Antimonoxyhaloide.

Frage 786. Was ist hauptsächlich über die Oxyhaloide des Antimons bekannt?

Antwort. Von den Oxyden des Antimons existieren eine Anzahl Halogen-

derivate, von welchen aber nur folgende Chlorverbindungen genauer untersucht sind:

1). Antimonoxychlorid = $SbOCl$ und
2). Antimonoxytrichlorid = $SbOCl_3$.

---

1). Ueber das Antimonoxychlorid oder Antimonylchlorid im allgemeinen.

Formel = $SbOCl$. Molekulargewicht = 171,5.

Frage 787. Was ist von dem Antimonoxychlorid hervorzuheben?

Antwort. Ein Antimonoxydhydrat von der Formel = $SbO.OH$ existiert nicht, wohl aber das Chlorid desselben. Wird nämlich Antimontrichlorid durch Wasser zersetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, das sog. Algarotpulver. Derselbe ist aber, je nach dem Säuregehalt der Antimontrichloridlösung und je nach der Menge und Temperatur des zur Zersetzung angewendeten Wassers verschieden zusammengesetzt.

Bei Anwendung von wenig Wasser bildet sich ein Niederschlag, der aus Antimonoxychlorid [1]) und unzersetztem Antimontrichlorid besteht, sich aber von letzterem durch Waschen mit Aether vollständig befreien lässt.

Wird ferner 1 Molekul Antimontrichlorid durch 3 bis 9 Molekule Wasser zersetzt, so scheidet sich der Niederschlag kristallinisch, durch mehr Wasser jedoch amorph aus. Auch beim Erhitzen von 1 Molekul Antimontrichlorid mit 1 Molekul Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 160° scheidet sich Antimonoxychlorid in kleinen Würfeln aus [2]).

Das Antimonoxychlorid ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, zerfällt beim Erhitzen in einer Röhre, indem Antimontrichlorid entweicht und sog. Algarotpulver zurückbleibt:

$$5\,SbOCl = Sb_4O_5Cl_2 + SbCl_3$$

Antimonoxychlorid	Algarotpulver	Antimontrichlorid

Erkl. 2049. Das Antimonoxychlorid ($SbOCl$) führt auch noch den Namen: Antimonoxychlorür.

Erkl. 2050. Um kristallinisches Antimonoxychlorid zu erhalten, versetzt man zweckmässig 10 Teile festes Antimontrichlorid mit 17 Teilen Wasser, lässt den Niederschlag einige Tage stehen, bis er kristallinisch geworden ist, filtriert und presst denselben hierauf aus und wäscht ihn schliesslich mit Aether.

Das amorphe Antimonoxychlorid stellt man am bequemsten in der Weise dar, indem man das Antimontrichlorid mit der 3fachen Menge Wasser mischt, den käsigen Niederschlag unter Anwendung eines Saugapparats von der Flüssigkeit trennt, dann über Schwefelsäure trocknet und schliesslich mit Aether wäscht.

Erkl. 2051. Von anderen Oxyhaloiden des Antimons kennt man noch: das Antimonoxybromid = $(10\,Sb_4O_5Br_2 + SbBr_3)$ und $Sb_4O_5Br_2$, das Antimoyljodid = $Sb_4O_5J_2$ und das Antimonylfluorid = $Sb_4O_3Fl_6$.

---

[1]) Siehe Erkl. 2049.
[2]) „ „ 2050.

Das Antimonoxychlorid hat nur wissenschaftliche Bedeutung [1]).

[1]) Siehe Erkl. 2051.

---

2). Ueber das Antimonoxytrichlorid im allgemeinen.

Formel = $SbOCl_3$. Molekulargewicht = 242.

Frage 788. Wodurch charakterisiert sich hauptsächlich das Antimonoxytrichlorid?

Antwort. Tropft man nach *Daubrawa* zu Antimonpentachlorid, das durch Eis kühl gehalten wird, eine äquivalente Menge Wasser, so erhält man eine gelbweisse, kristallinische Masse, welche hauptsächlich aus Antimonoxytrichlorid [1]) besteht:

$$\underset{\text{Antimonpentachlorid}}{SbCl_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Antimonoxytrichlorid}}{SbOCl_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl}$$

Das Antimonoxytrichlorid zerfliesst an feuchter Luft zu einer ölähnlichen, gelblichen, in trockener Luft wieder Kristalle ausscheidenden Flüssigkeit.

In einem Röhrchen erwärmt, schmilzt dasselbe, zerfällt bei höherer Temperatur in Antimonylchlorid und Chlor und scheidet, wenn es mit einer Lösung von Natriumkarbonat zusammengebracht wird, unter Entwickelung von Sauerstoff- und Kohlendioxydgas und Bildung von Chlornatrium, Antimontrioxyd aus:

$$\underset{\text{Antimonoxytrichlorid}}{2SbOCl_3} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{3Na_2CO_3} = \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl} + \underset{\text{Antimontrioxyd}}{Sb_2O_3}$$

Mit Alkohol bildet das Antimonoxytrichlorid eine klare Lösung, welche beim Verdampfen eine gummiartige Masse zurücklässt, deren Zusammensetzung noch nicht sicher bekannt ist [2]).

[1]) Siehe Erkl. 2052.
[2]) „ „ 2053.

Erkl. 2052. Von den Chloriden der Antimonsäure existieren ausser den Verbindungen: SbO_2Cl und $SbOCl_3$ noch zwei sog. „höhere Antimonoxychloride“: Sb_3OCl_{13} und $Sb_3O_4Cl_7$, welche *W. C. Williams* durch Erhitzen von 1 Molekul Antimonsäureanhydrid mit 3 Molekulen Antimonpentachlorid in zugeschmolzener Glasröhre auf 160° erhalten hat. Das erstere (Sb_3OCl_{13}), auf einer porösen Thonplatte im Vakuum über Natriumhydroxyd getrocknet, bildet eine weisse kristallinische Masse, während das letztere ($Sb_3O_4Cl_7$) beim Erwärmen des Gemisches beider Verbindungen in einer Röhre auf 85 bis 90° und Abgiessen des verflüssigten Teiles in Form gelblicher Kristalle zurückbleibt. — Von anderen Halogenderivaten der Antimonsäure ist nur eine in Prismen kristallisierende, wasserlösliche Verbindung von Antimonoxytrifluorid mit Natrium =

$$SbOFl_3 . NaFl + H_2O$$

bekannt.

Erkl. 2053. Die beim Verdampfen einer Lösung von Antimonoxytrichlorid in Alkohol zurückbleibende gummiartige Masse scheidet beim Behandeln mit Wasser unter plötzlichem Auftreten von Alkoholgeruch einen weissen Niederschlag aus. Vielleicht besteht dieselbe aus Triäthylantimoniat = $SbO(OC_2H_5)_3$, bei dessen Zersetzung durch Wasser eine Zurückbildung von Alkohol stattfindet.

66). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit Schwefel, die sog. Sulfide des Antimons.

Frage 789. Was ist über die Schwefelverbindungen des Antimons im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Von dem Antimon sind mit Sicherheit [1]) zwei den Oxyden proportional zusammengesetzte Schwefelverbindungen bekannt, nämlich:

1). Antimontrisulfid $= Sb_2S_3$ und
2). Antimonpentasulfid $= Sb_2S_5$.

Beide Antimonsulfide sind Sulfo- oder Thiosäureanhydride und liefern, gleich den entsprechenden Schwefelarsenverbindungen, mit Schwefelalkalien lösliche Sulfo- oder Thiosalze.

[1]) Siehe Erkl. 2054.

Erkl. 2054. Die Existenz der Sulfide: Sb_2S_2 und Sb_2S_4 hat sich noch nicht bestätigt. Das erstere soll beim Zerfall des Antimontrisulfids ($3\,Sb_2S_3 = 2\,Sb_2S_2 + Sb_2S_5$) und das letztere durch Fällen einer chlorwasserstoffhaltigen Lösung von Antimontetroxyd mittels Schwefelwasserstoff ($Sb_2O_4 + 4\,H_2S = Sb_2S_4 + 4\,H_2O$) entstehen.

1). Ueber das Antimontrisulfid oder Dreifach-Schwefelantimon im allgemeinen.

Formel $= Sb_2S_3$. Molekulargewicht = 336.

Frage 790. Was ist von dem Antimontrisulfid bemerkenswert?

Antwort. Das Antimontrisulfid [1]) existiert in zwei allotropischen Modifikationen. Man kennt ein als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz mineralisch vorkommendes, schwarzgraues, metallglänzendes, kristallinisches, und ein künstlich erhaltenes, orangerotes oder braunes, amorphes Antimontrisulfid (Sb_2S_3).

Schmilzt man unter Luftabschluss 13 Teile Antimon mit 5 Teilen Schwefel, so entsteht Antimontrisulfid:

$$\underset{\text{Antimon}}{2\,Sb_2} + \underset{\text{Schwefel}}{3\,S_2} = \underset{\text{Antimontrisulfid}}{2\,Sb_2S_3}$$

Lässt man geschmolzenes Antimontrisulfid sich langsam abkühlen, so erhält man schwarzgraue metallglänzende Kristalle und giesst man dasselbe in eiskaltes Wasser, damit es sich rasch abkühlt, so erstarrt es zu einer roten, amorphen Masse, welche beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver liefert.

Das amorphe Antimontrisulfid wird

[1]) Siehe Erkl. 2055.

Erkl. 2055. Das Antimontrisulfid (Sb_2S_3) wird auch noch: Antimonsulfür, Schwefelantimon und sulfantimonige Säure genannt. In fremden Sprachen führt das Antimontrisulfid unter anderem folgende Bezeichnungen: Lateinisch = Antimonium crudum, Antimonium sulfuratum nigrum, Lupus metallorum; englisch = Crud antimony; französisch = Sulfure d'antimoine, Protosulfure d'antimoine; arabisch = Ismud; dänisch = Spidsglands; italienisch = Antimonio crudo; persisch = Surmah; russisch = Sernistaia surme; schwedisch = Svafvelantimon, Spetsglans; im Tamil = Anjana kalloo und türkisch = Demir bozan.

Erkl. 2056. Als amorphe Modifikation lässt sich das Antimontrisulfid noch in der Weise darstellen, dass man gewöhnliches kristallisiertes Antimontrisulfid allmählich in kochende Kaliumhydroxydlösung einträgt und dann die entstandene Lösung von sulfantimonigsaurem und antimonigsaurem Kalium mit Säure versetzt. Es scheidet sich dann amorphes Antimontrisulfid aus, während das neben Wasser

gebildete entsprechende Salz der Säure gelöst bleibt:

$4Sb_2S_3$	+	$8KOH$	=	$3K_2Sb_2S_4$	+	$2KSbO_2$	+	$4H_2O$
Kristallisiertes Antimontrisulfid		Kalium-hydroxyd		Sulfantimonigsaures Kalium		Antimonigsaures Kalium		Wasser

$3K_2Sb_2S_4$	+	$2KSbO_2$	+	$4H_2SO_4$	=	$4Sb_2S_3$	+	$4K_2SO_4$	+	$4H_2O$
Sulfantimonigsaures Kalium		Antimonigsaures Kalium		Schwefelsäure		Amorphes Antimontrisulfid		Schwefelsaures Kalium		Wasser

Erkl. 2057. Beim Erhitzen des Antimontrisulfids an der Luft nimmt das zurückbleibende Antimontrioxyd noch Sauerstoff auf und geht teilweise in Antimontetroxyd über. Wird dieser Rückstand, welchen man auch „Spiessglanzasche" nennt, mit Antimontrisulfid zusammengeschmolzen, so erhält man das sog. „Spiessglanzglas".

Erkl. 2058. Die Zersetzung des Antimontrisulfids durch Säuren, Wasserstoff und Metalle erfolgt analog den Gleichungen:

Sb_2S_3	+	$6HCl$	=	$2SbCl_3$	+	$3H_2S$
Antimontrisulfid		Chlorwasserstoff		Antimontrichlorid		Schwefelwasserstoff

$2Sb_2S_3$	+	$12H_2SO_4$	=	$2Sb_2(SO_4)_3$	+	$6SO_2$	+	$12H_2O$	+	$3S_2$
Antimontrisulfid		Schwefelsäure		Schwefelsaures Antimon		Schwefeldioxyd		Wasser		Schwefel

$2Sb_2S_3$	+	$8HNO_3$	=	$4(SbO)NO_3$	+	$3S_2$	+	$4NO$	+	$4H_2O$
Antimontrisulfid		Salpetersäure		Schwefelsaures Antimon		Schwefel		Stickstoffdioxyd		Wasser

Sb_2S_3	+	$3H_2$	=	Sb_2	+	$3H_2S$
Antimontrisulfid		Wasserstoff		Antimon		Schwefelwasserstoff

Sb_2S_3	+	Fe_3	=	$3FeS$	+	Sb_2
Antimontrisulfid		Eisen		Schwefeleisen		Antimon

Erkl. 2059. Die sulfantimonigsauren Alkalien werden erhalten, indem man Schwefelalkalien, Alkalihydroxyde oder Alkalikarbonate oder deren Lösungen zusammen mit Antimontrisulfid schmilzt bezw. kocht. Auch bei der Einwirkung von Sulfhydraten des Ammoniums und der Alkalien auf Antimontrisulfid bilden sich sulfantimonigsaure Salze:

aber auch erhalten[1]), wenn man eine mit Hilfe von Weinsäure bereitete Lösung von Antimontrichlorid mit Schwefelwasserstoff sättigt:

$2SbCl_3$	+	$3H_2S$	=	Sb_2S_3	+	$6HCl$
Antimontrichlorid		Schwefelwasserstoff		Amorphes Antimontrisulfid		Chlorwasserstoff

oder kristallisiertes Antimontrisulfid in Kaliumhydrosulfid löst und das entstandene sulfantimonigsaure Kalium durch Säure zersetzt:

Sb_2S_3	+	$2KSH$	=	$K_2Sb_2S_4$	+	H_2S
Kristall. Antimontrisulfid		Kaliumhydrosulfid		Sulfantimonigsaures Kalium		Schwefelwasserstoff

$K_2Sb_2S_4$	+	$2HCl$	=	Sb_2S_3	+	$2KCl$	+	H_2S
Sulfantimonigsaures Kalium		Chlorwasserstoff		Amorphes Antimontrisulfid		Chlorkalium		Schwefelwasserstoff

Kristallisiert hat das Antimontrisulfid ein spezifisches Gewicht von 4,62 und amorph ein solches von 4,15.

Beide Modifikationen schmelzen in schwacher Rotglühhitze, sublimieren bei Weissglühhitze in sauerstofffreier Atmosphäre und verbrennen an der Luft zu Schwefeldioxyd und Antimontrioxyd[2]):

$2Sb_2S_3$	+	$9O_2$	=	$2Sb_2O_3$	+	$6SO_2$
Antimontrisulfid		Sauerstoff		Antimontrioxyd		Schwefeldioxyd

Das Antimontrisulfid wird von Chlorwasserstoffsäure in Antimontrichlorid, von heisser konzentrierter Schwefelsäure in schwefelsaures Antimon, von konzentrierter Salpetersäure hauptsächlich in salpetersaures Antimon übergeführt und von Wasserstoff, Eisen und anderen Metallen unter Freiwerden von Antimon und Bildung von Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelmetallen zersetzt[3]).

Es verbindet sich mit vielen Schwefelmetallen zu sulfantimonigsauren Salzen,

---

[1]) Siehe Erkl. 2056.
[2]) „ „ 2057.
[3]) „ „ 2058.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.



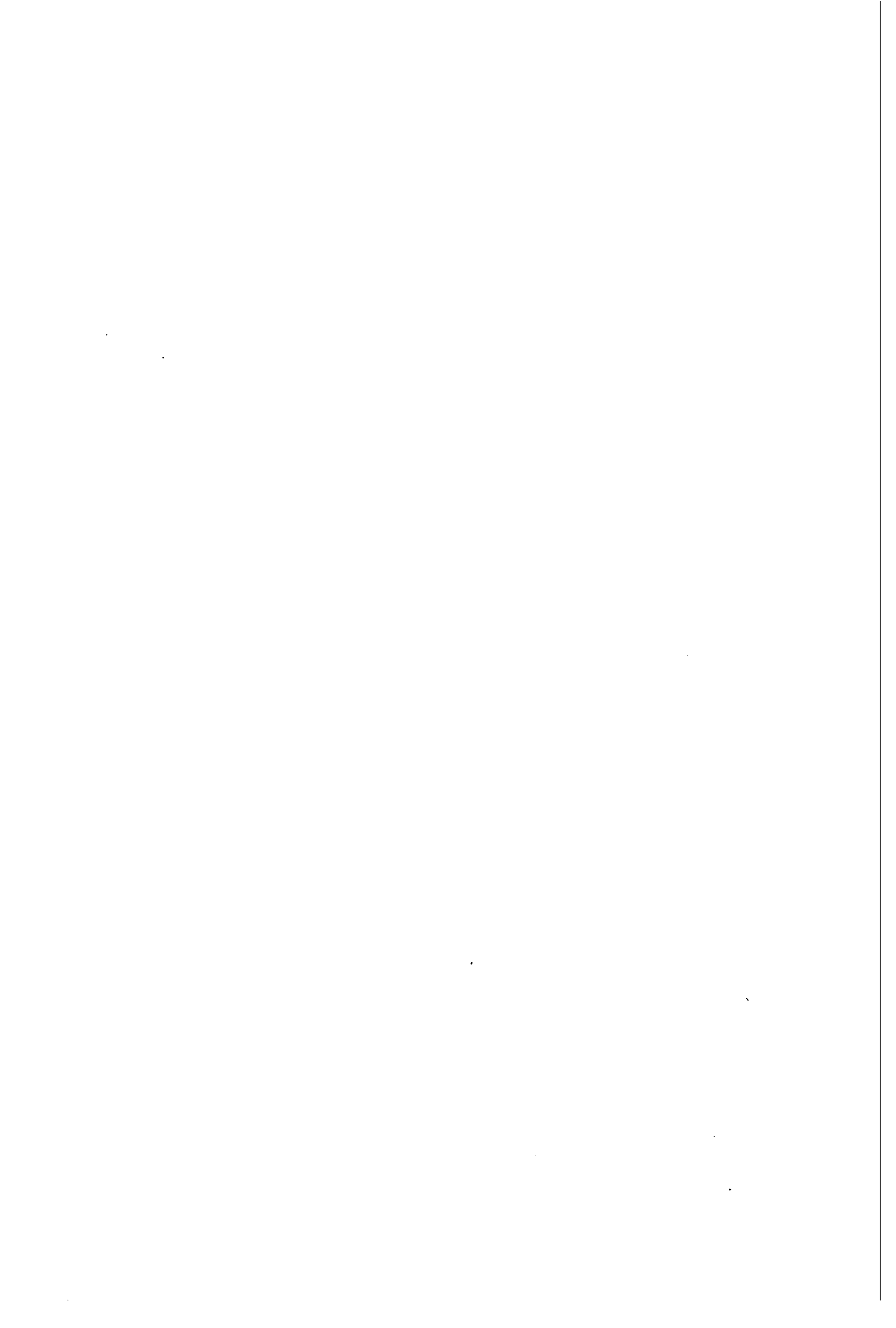
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

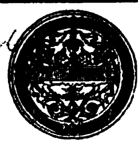
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



667. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 635. — Seite 753—768.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 635. — Seite 753—768.

Inhalt:

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

$$Sb_2S_3 + K_2S = K_2Sb_2S_4$$

Antimon-trisulfid — Schwefel-kalium — Sulfantimonigsaures Kalium

$$4\,Sb_2S_3 + 4\,Na_2CO_3 = 3\,Na_2Sb_2S_4 + 2\,NaSbO_2 + 4\,CO_2$$

Antimon-trisulfid — Kohlensaures Natrium — Sulfantimonigsaures Natrium — Antimonigsaures Natrium — Kohlendioxyd

$$Sb_2S_3 + 2(NH_4)SH = (NH_4)_2Sb_2S_4 + H_2S$$

Antimon-trisulfid — Ammonium-hydrosulfid — Sulfantimonigsaures Ammonium — Schwefelwasserstoff

Wird eine zur Bildung von sulfantimonigsaurem Kalium ungenügende Menge Kaliumhydroxyd oder kohlensaures Kalium mit Antimontrisulfid zusammengeschmolzen, so bildet sich sulfantimonigsaures Kalium und Antimonoxysulfid. Letzteres bleibt beim Behandeln der Schmelze mit Wasser ungelöst und wurde früher unter dem Namen: „Spiessglanzsafran" oder „Crocus Antimonii" als Arzneimittel gebraucht:

$$2\,Sb_2S_3 + 2\,KOH = K_2Sb_2S_4 + Sb_2OS_2 + H_2O$$

Antimon-trisulfid — Kalium-hydroxyd — Sulfantimonigsaures Kalium — Antimon-oxysulfid — Wasser

Erkl. 2060. Bei der Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf Antimontrisulfid bildet sich auch noch Schwefelnatrium und Antimontrioxyd:

$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2CO_3 = 3\,Na_2S + Sb_2O_3 + 3\,CO_2$$

Antimon-trisulfid — Kohlensaures Natrium — Schwefel-natrium — Antimon-trioxyd — Kohlen-dioxyd

Ausserdem vermag sulfantimonigsaures Natrium in der Siedehitze noch grössere Mengen von Antimontrisulfid und überschüssiges kohlensaures Natrium Antimontrioxyd aufzulösen, welche sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder ausscheiden. Filtriert man daher rasch die Flüssigkeit kochend heiss, so scheidet sich aus derselben beim Erkalten ein Gemisch von Antimontrisulfid und Antimontrioxyd ab. Dieser Niederschlag wurde früher unter den Bezeichnungen: Antimonkermes, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum (Karthäuserpulver), Stibeum sulfuratum rebeum etc. als Arzneimittel gebraucht. — Auch schon *Glauber* stellte 1658 bereits Kermes dar.

sog. Sulfantimoniten[1]) von der allgemeinen Formel $= m_2Sb_2S_4$ oder $mSbS_2$.

Von den beiden Antimontrisulfidmodifikationen bildet das natürlich vorkommende kristallinische das Rohmaterial zur Darstellung des Antimons und seiner Legierungen, sowie sämtlicher Antimonpräparate. Ausserdem dient es in der Feuerwerkerei zur Herstellung des Weissfeuers, zur Darstellung der sog. Zündspiegel der Zündnadelgewehrpatronen, der schwedischen Zündhölzer und in der Tierheilkunde als Arzneimittel.

[1]) Siehe Erkl. 2059 und 2060.

2). Ueber das Antimonpentasulfid oder Fünffach-Schwefelantimon im allgemeinen.

Formel $= Sb_5S_3$. Molekulargewicht $= 400$.

Frage 791. Was ist von dem Antimonpentasulfid anzuführen?

Antwort. Das Antimonpentasulfid[1]), welches nicht durch direktes Zusammenschmelzen seiner Elemente dargestellt werden kann, indem es beim Erhitzen

[1]) Siehe Erkl. 2061.

Erkl. 2061. Das Antimonpentasulfid (Sb_2S_5) wird auch noch: Antimonsulfid, Antimonsuper- oder -persulfid, Sulfantimonsäure und Goldschwefel genannt. In fremden Sprachen führt die Verbindung folgende Namen: lateinisch = Antimonium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii, Sulfur stibiatum aurantiacum und Stibium sulfuratum aurantiacum; englisch = Golden sulphuret of antimony; französisch = Deuto-sulfure d'antimoine und Soufre d'orée d'antimoine, etc.

Erkl. 2062. Um sog. Goldschwefel darzustellen, kann man, wie folgt, verfahren: Man erhitzt ein inniges Gemenge von 3 Teilen Kohlenpulver und 10 Teilen entwässertem schwefelsaurem Natrium bis zum ruhigen Schmelzen, fügt dann der Masse noch 5 Teile feingepulvertes graues Antimontrisulfid und 1 Teil Schwefel hinzu und setzt das Schmelzen so lange fort, bis die graue Farbe der Mischung verschwunden ist. Es reduziert dann die Kohle das schwefelsaure Natrium zu Schwefelnatrium, welches mit dem Antimontrisulfid und dem Schwefel sulfantimonsaures Natrium oder sog. *Schlippe*sches Salz bildet (siehe Erkl. 2063), das sich beim Kochen der Schmelze mit Wasser löst und dann nach dem Abdampfen kristallisiert. Hierauf löst man 10 Teile des so gewonnenen Schlippeschen Salzes in 60 Teilen Wasser und giesst die Lösung im Freien unter beständigem Umrühren in ein Gemisch von 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser. Das Antimonpentasulfid, welches sich jetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ausscheidet, wird in einem feuchten Tuch gesammelt, auf demselben gut ausgewaschen, abgepresst und rasch getrocknet:

$$3Na_2SO_4 + 12C = 3Na_2S + 12CO$$
Schwefelsaures Natrium — Kohle — Schwefelnatrium — Kohlenmonoxyd

$$3Na_2S + Sb_2S_3 + S_2 + 18H_2O =$$
Schwefelnatrium — Antimontrisulfid — Schwefel — Wasser

$$2(Na_3SbS_4 + 9H_2O)$$
Sulfantimonsaures Natrium (Schlippesches Salz)

$$2(Na_3SbS_4 + 9H_2O) + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5 +$$
Schlippesches Salz — Schwefelsäure — Antimonpentasulfid (Goldschwefel)

$$3Na_2SO_4 + 3H_2S + 18H_2O$$
Schwefelsaures Natrium — Schwefelwasserstoff — Wasser

Oder man kocht mit einer Lösung von 75 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser 135 Teile Antimontrisulfid und 25 Teile Schwefel. Es geht dann Schlippesches Salz in Lösung, und metaantimonsaures Natrium bleibt zurück. Das erstere wird dann aus dem Filtrat auskristallisiert, wieder in Wasser gelöst und dann bis zur sauren Reaktion mit Säure versetzt:

in Antimontrisulfid und Schwefel zerfällt, bildet sich, wenn Schwefelwasserstoff in Wasser geleitet wird, in welchem Metaantimonsäure suspendiert, oder Antimonpentachlorid mit Hilfe von Weinsäure gelöst ist, oder wenn lösliche Thioantimonate mittels Säuren zersetzt werden[1]):

$$2HSbO_3 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 6H_2O$$
Metaantimonsäure — Schwefelwasserstoff — Antimonpentasulfid — Wasser

$$2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10HCl$$
Antimontrichlorid — Schwefelwasserstoff — Antimonpentasulfid — Chlorwasserstoff

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 +$$
Natriumthioantimonat — Chlorwasserstoffsäure — Antimonpentasulfid

$$6NaCl + 3H_2S$$
Chlornatrium — Schwefelwasserstoff

Das Antimonpentasulfid (Sb_2S_5) ist ein gelbrotes, fast geruch- und geschmackloses amorphes Pulver, welches sich beim Glühen an der Luft in Antimontetroxyd und Schwefeldioxyd und beim Erhitzen bei Luftabschluss unter Entweichen von Schwefel in Antimontrisulfid zersetzt:

$$Sb_2S_5 + 7O_2 = Sb_2O_4 + 5SO_2$$
Antimonpentasulfid — Sauerstoff — Antimontetroxyd — Schwefeldioxyd

$$Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + S_2$$
Antimonpentasulfid — Antimontrisulfid — Schwefel

Von heisser, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wird das Antimonpentasulfid unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu Antimontrichlorid gelöst:

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + S_2 +$$
Antimonpentasulfid — Chlorwasserstoffsäure — Antimontrichlorid — Schwefel

$$3H_2S$$
Schwefelwasserstoff

während es sich mit Schwefelmetallen zu sog. Sulfantimonaten von der allgemeinen Formel = m_3SbS_4 vereinigt[2]).

---

[1]) Siehe Erkl. 2062.
[2]) „ „ 2064.

$$4Sb_2S_3 + 4S_2 + 18NaOH + 45H_2O =$$

Antimontrisulfid, Schwefel, Natriumhydroxyd, Wasser

$$5(Na_3SbS_4 + 9H_2O) + 3NaSbO_3 + 9H_2O$$

Schlippesches Salz, Metaantimonsaures Natrium, Wasser

Erkl. 2063. Der Entdecker des Schlippeschen Salzes, Apotheker und Chemiker *K. Fr. Schlippe* zu Moskau, ist am 22. November 1799 in Pegau geboren.

Erkl. 2064. Sulfantimonsaures Kalium oder Natrium bildet sich, wenn Antimonpentasulfid in Lösungen von Schwefelalkalien gebracht wird:

$$Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4$$

Antimonpentasulfid, Schwefelnatrium, Sulfantimonsaures Natrium

Lässt man auf Antimonpentasulfid Ammoniumhydrosulfid wirken, so wird das erstere unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu sulfantimonsaurem Ammonium gelöst:

$$Sb_2S_5 + 6(NH_4)SH = 2(NH_4)_3SbS_4 + 3H_2S$$

Antimonpentasulfid, Ammoniumhydrosulfid, Sulfantimonsaures Ammonium, Schwefelwasserstoff

Erkl. 2065. Eine in der Natur als Antimonblende oder Rotspiessglanzerz vorkommende Verbindung: Sb_2S_2O oder $Sb_2O_3 + 2Sb_2S_3$ = Antimonoxydisulfid wird künstlich erhalten, indem man längere Zeit eine konzentrierte Lösung von Natrium- oder Calciumhyposulfit bei 80° auf eine solche von Antimontrichlorid oder Brechweinstein wirken lässt. Dieselbe bildet ein prachtvoll karminrotes Pulver, welches unter dem Namen „Antimon- oder Spiessglanzzinnober" als Malerfarbe benützt wird.

Wässeriges Ammoniak und erwärmte Kaliumhydroxydlösung lösen das Antimonpentasulfid zu sulfantimonsauren und metaantimonsauren Salzen:

$$4Sb_2S_5 + 18NH_3 + 9H_2O =$$

Antimonpentasulfid, Ammoniak, Wasser

$$5(NH_4)_3SbS_4 + 3(NH_4)SbO_3$$

Sulfantimonsaures Ammonium, Metaantimonsaures Ammonium

$$4Sb_2S_5 + 18KOH = 5K_3SbS_4 +$$

Antimonpentasulfid, Kaliumhydroxyd, Sulfantimonsaures Kalium

$$3KSbO_3 + 9H_2O$$

Metaantimonsaures Kalium, Wasser

Werden diese Lösungen mit einer Säure zersetzt, so scheiden dieselben wieder Antimonpentasulfid unter gleichzeitiger Bildung von Wasser nnd des der Säure entsprechenden Salzes aus:

$$5K_3SbS_4 + 3KSbO_3 + 9H_2SO_4 =$$

Sulfantimonsaures Kalium, Metaantimonsaures Kalium, Schwefelsäure

$$4Sb_2S_5 + 9H_2O + 9K_2SO_4$$

Antimonpentasulfid, Wasser, Schwefelsaures Kalium

Das Antimonpentasulfid wird innerlich in der Heilkunde als Arzneimittel und wie das Antimontrisulfid, im Zeugdruck als Farbstoff verwandt[1]). In letzterem Falle wird dasselbe als sog. Antimonorange direkt auf den Geweben erzeugt, indem man auf dieselben eine Antimonoxydlösung, am besten Brechweinstein oder sulfantimonsaures Natrium aufdruckt und dann die Stoffe in eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoff bezw. in eine verdünnte Säure bringt.

[1]) Siehe Erkl. 2065.

67). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit Selen.

Frage 792. Was ist von den Antimonseleniden bemerkenswert?

Antwort. Wie der Schwefel, so bildet auch das Selen mit dem Antimon zwei Verbindungen:

Antimontriselenid $= Sb_2Se_3$ und
Antimonpentaselenid $= Sb_2Se_5$.

Die Antimonselenide verhalten sich analog den entsprechenden Antimonsulfiden und werden auch ebenso wie diese dargestellt. Werden daher gleiche Teile Antimon und Selen zusammengeschmolzen, so erhält man Antimontriselenid als bleigraue, metallisch glänzende Masse und zersetzt man eine Lösung des dem Schlippeschen Salze entsprechenden Natriumselenoantimoniates $= Na_3SbSe_4 + 9H_2O$ durch Säuren, so schlägt sich Antimonpentaselenid als braunes Pulver nieder [1]).

[1]) Siehe Erkl. 2066.

Erkl. 2066. Sowohl die Antimonselenide wie auch die Selenantimoniate haben nur ein wissenschaftliches Interesse.

68). Ueber die chemischen Verbindungen des Antimons mit Tellur, Phosphor und Arsen.

Frage 793. Was ist von den chemischen Verbindungen des Antimons mit den Elementen: Tellur, Phosphor und Arsen zu erwähnen?

Antwort. Werden Antimon und Tellur zusammengeschmolzen, so erhält man, je nach der Menge des Tellurs, ein eisengraues, metallisch glänzendes Tellurid: SbTe oder zinnweisses glänzendes Tellurid: Sb_2Te_3.

Wird Phosphor zu schmelzendem Antimon gebracht, so entsteht ein zinnweisses Antimonphosphid, welches beim Erhitzen an der Luft mit grünlicher Flamme verbrennt.

In gleicher Weise wird eine ebenfalls zinnweisse Verbindung des Antimons mit Arsen, das sog. Antimonarsen [1]), erhalten.

[1]) Siehe Erkl. 2067.

Erkl. 2067. Eine Antimonarsenverbindung von der Formel: Sb_2As_3 findet sich als Allemontit in Form von nierenförmigen, amorphen und metallglänzenden Massen mineralisch in St. Andreasberg und Allemont im Departement Isère.

P. Ueber das Bor.

Symbol = B. Atomgewicht = 11. (Dreiwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Bors im allgemeinen.

Frage 794. Wie findet sich das Bor in der Natur?

Antwort. Das Bor [B] [1]) kommt in der Natur nicht frei vor, sondern immer in

[1]) Siehe Erkl. 2068.

Erkl. 2068. Der Name „Bor" ist dem Worte „Borax" entlehnt. Letzteres findet sich zuerst in den lateinischen Uebersetzungen der Geberschen Schriften und soll von dem arabischen borak = weiss abstammen, welches von einigen arabischen Schriftstellern auch „baurach" geschrieben wird. Es ist indessen sehr zweifelhaft, ob dieses „Baurach" oder „Borax" mit der jetzt so bezeichneten Verbindung identisch ist, da über die Natur der betr. Substanz keinerlei Angaben vorliegen, welche eine Entscheidung ermöglichen, und bei einigen arabischen Alchymisten, z. B. *Avicenna*, Baurach in der Bedeutung von „fixem Alkali" gebraucht wird. Bis zum Ende des 16. Jahrhunderts dauerte diese Unwissenheit über Herkunft und Natur des Borax. Zu einer genaueren Erkenntnis desselben gelangte man erst durch seine Zerlegung in sog. Boraxsäure und Natron (1730) und nachdem *Baron* (1747) die Darstellung des Borax aus seinen beiden Bestandteilen gelehrt hatte. 1808 spalteten *Gay-Lussac* und *Thénard* die Boraxsäure und stellten fast gleichzeitig mit *Davy* das Radikal derselben dar, welches sie „Boracium, Boron" oder abgekürzt „Bor" nannten. 1824 wurde von *Berzelius* der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure festgestellt und dadurch die Zusammensetzung des Borax endgültig erwiesen.

Erkl. 2069. Ueber die chemische Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Borsäuresalze ist folgendes zu erwähnen: Tinkal oder Borax (zweifach borsaures Natrium) = $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, Boracit (borsaures Magnesium + Chlormagnesium) = $(Mg_3B_8O_{15})_2 + MgCl_2$, Borocalcit (borsaures Calcium) = $CaB_4O_7 + 6H_2O$, Natroborocalcit (borsaures Natrium + borsaures Calcium) = $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$, Datolith (Borsäure, Kieselsäure, Kalk + Wasser) = $H_2Ca_2B_2Si_2O_{10}$.

Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure oder als Salze dieser Säure [1]). Zu letzteren zählen vor allem: Tinkal oder Borax (Natriumsalz) und Boracit (Magnesiumsalz). Die Borsäure scheint sehr verbreitet zu sein, wenigstens ist ihr Vorkommen in zahlreichen Quellwassern und als normaler Bestandteil der meisten Bodenarten sicher erwiesen. Mit Ausnahme weniger meist vulkanischer Lokalitäten (namentlich den Maremmen von Toscana) findet sie sich jedoch immer nur in äusserst geringen Mengen. Ferner ist diese Säure in kristallisierter Form in der Natur als sog. Sassolin unter den Sublimationsprodukten zahlreicher Vulkane und im Absatz verschiedener heisser Quellen, die ebenfalls vulkanischen Ursprungs sind, z. B. auf der Insel Volcano (zu den Liparen gehörend) und dem Berge Sasso in Toscana enthalten.

[1]) Siehe Erkl. 2069.

2). Ueber die Darstellung des Bors im allgemeinen.

Frage 795. Wie wird das Bor gewonnen?

Antwort. 1). Borfluorkalium setzt sich beim Glühen mit metallischem Kalium in Bor und Fluorkalium um:

$$\underset{\text{Borfluorkalium}}{2BFl_4K} + \underset{\text{Kalium}}{3K_2} = \underset{\text{Bor}}{B_2} + \underset{\text{Fluorkalium}}{8KFl}$$

Behandelt man die so erhaltene Schmelze mit Wasser, so löst sich das Fluorkalium, während Bor als bräunlich grünes Pulver zurückbleibt [1]).

2). Wenn man Bortrioxyd oder Borsäureanhydrid = B_2O_3 mit Natrium oder

Erkl. 2070. Bei der Darstellung des Bors aus Borfluorkalium kommt die chemische Verwandtschaft, die Affinität des Kaliums zum Halogen Fluor zur Wirkung.

[1]) Siehe Erkl. 2070.

Magnesium[1]) bei Luftabschluss erhitzt, entsteht neben Natriummetaborat freies Bor nach der Gleichung:

$$4B_2O_3 + 3Na_2 = 6NaBO_2 + B_2$$

Bortrioxyd Natrium Natrium-metaborat Bor

Um nach diesem Verfahren Bor zu gewinnen, mischt man grob gepulvertes, geschmolzenes Borsäureanhydrid (10 Teile) mit in kleine Stücke zerschnittenem Natrium (6 Teile), gibt dieses Gemenge in einen zum Glühen erhitzten eisernen Tiegel, schüttet schwach geglühtes Kochsalz (5 Teile) darüber[2]) und verschliesst den Tiegel. Ist die nach einiger Zeit eintretende lebhafte Reaktion vorüber, so wird der Inhalt des Tiegels mit Chlorwasserstoffsäure-haltigem Wasser behandelt, wobei sich Natriummetaborat und das unverändert gebliebene Borsäureanhydrid auflösen, während das entstandene Bor (in amorpher Form) zurückbleibt, welches man am zweckmässigsten abfiltriert, auswäscht und auf einem porösen Stein bei gewöhnlicher Temperatur[3]) trocknet. In neuester Zeit ist eine weit lohnendere Methode zur Gewinnung von Bor aufgefunden, bei welcher man vom Borax ausgeht. Dieser muss sehr sorgfältig entwässert sein und nach dem Pulverisieren sofort in einen Exsikkator über Schwefelsäure gestellt werden, da er äusserst hygroskopisch ist.

Man bringt nun in einen hessischen Tiegel ein inniges Gemisch von 1 Teil Magnesiumpulver und 2 Teilen des Boraxpulvers und darüber zum Abschlusse der Luft eine dünne Boraxschicht. Nachdem der Tiegel alsdann mit Lehm verschmiert ist, wird derselbe in einem Kohlenofen kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wird die leicht zerreibbare Schmelze zur Entfernung des überschüssigen Borax mit heissem Wasser ausgelaugt und hierauf einige Zeit mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gekocht, um sie von Magnesiumoxyd, das bei der Operation

[1]) Siehe Erkl. 2071.
[2]) „ „ 2072.
[3]) „ „ 2073.

Erkl. 2071. Wendet man als Reduktionsmittel Aluminium an, so erhält man das Bor in kristallisierter Form, da schmelzendes Aluminium das entstandene Bor aufnimmt und beim Erkalten in kristallisierter Form wieder ausscheidet.

Erkl. 2072. Der Zusatz von Kochsalz, welches an der chemischen Umsetzung zwischen Bortrioxyd und Natrium keinerlei Anteil hat, ist deshalb erforderlich, weil es infolge seiner Eigenschaft, beim Glühen zu schmelzen, die Schmelze vor der Berührung mit Luft schützt und dadurch eine Verbrennung resp. Oxydation des gebildeten Bors durch den Sauerstoff der Luft verhindert.

Erkl. 2073. Man darf das abfiltrierte, fein verteilte Bor nicht bei höherer Temperatur trocknen, weil es sich dabei leicht entzündet und vollständig zu Bortrioxyd = B_2O_3 oxydiert wird.

Erkl. 2074. Das „kristallisierte Bor" kann ausser durch Auflösen von fertigem, amorphem Bor in schmelzendem Aluminium direkt aus Borsäureanhydrid oder Bortrioxyd durch Schmelzen mit Aluminium erhalten werden:

$$B_2O_3 + Al_2 = B_2 + Al_2O_3$$

Bortrioxyd Aluminium Bor Aluminiumtrioxyd

Indessen ist diese Methode infolge der erforderlichen Trennung der Borkristalle von der mit ihr verwachsenen Thonerde — was durch Glühen mit Metaphosphorsäure geschehen muss — äusserst umständlich, liefert auch kein absolut reines Produkt, wohl aber die härteste Varietät des sog. Bordiamanten.

entsteht, zu befreien. Darauf filtriert man, wäscht den Niederschlag bis zur neutralen Reaktion und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Das so gewonnene graubraune Bor ist durch Borstickstoff und Magnesiumverbindungen verunreinigt, lässt sich aber durch Erhitzen mit Aluminium im Kohlentiegel leicht in die kristallinische, reine Modifikation überführen [1]).

[1]) Siehe Erkl. 2074.

3). Ueber die Eigenschaften des Bors im allgemeinen.

Frage 796. Welche Eigenschaften sind hauptsächlich für das Bor charakteristisch?

Antwort. Wie beim Schwefel [1]), Selen, Phosphor und Arsen sind auch beim Bor verschiedene allotrope Modifikationen zu unterscheiden und zwar zwei, 1). die amorphe, 2). die kristallisierte Modifikation.

Das „amorphe Bor“ ist ein braunschwarzes, fein verteiltes, wie Kohle an den Fingern haftendes und diese färbendes Pulver, undurchsichtig, geruch- und geschmacklos. In nicht geglühtem Zustande ist es in reinem Wasser etwas löslich, in salz- oder säurehaltigem Wasser aber völlig unlöslich, weshalb es aus seiner wässerigen Lösung durch Säuren oder Salze (in Flocken) ausgeschieden werden kann.

Mit Chlor und Brom verbindet es sich unter Feuererscheinung zu dem entsprechenden Chloride resp. Bromide:

$$\underset{\text{Bor}}{B_2} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Bortrichlorid}}{2\,BCl_3}$$

$$\underset{\text{Bor}}{B_2} + \underset{\text{Brom}}{3\,Br_2} = \underset{\text{Bortribromid}}{2\,BBr_3}$$

Beim Erhitzen an der Luft auf 300° entzündet es sich leicht und verglimmt zu Bortrioxyd, wobei aber gleichzeitig ein Teil des Bors durch den Stickstoff der Atmosphäre in Borstickstoff übergeführt wird [2]):

[1]) Siehe Erkl. 1346.
[2]) „ „ 2075.

Erkl. 2075. Auch beim Glühen in Ammoniakgas verwandelt sich das amorphe Bor in Borstickstoff:

$$\underset{\text{Bor}}{B_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} = \underset{\text{Borstickstoff}}{2\,BN} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3\,H_2}$$

Erkl. 2076. Wird amorphes Bor mit Salpetersäure erhitzt, so entsteht Borsäure, und Stickstofftetroxyd entweicht:

$$\underset{\text{Bor}}{B_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6\,HNO_3} = \underset{\text{Borsäure}}{2\,H_3BO_3} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{6\,NO_2}$$

$$2B_2 + 3O_2 = 2B_2O_3$$
Bor Sauerstoff Bortrioxyd

$$B_2 + N_2 = 2BN$$
Bor Stickstoff Borstickstoff

Durch Erwärmen mit Salpetersäure[1]), Königswasser, konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorsäure wird es oxydiert. Durch Kochen mit wässeriger Alkalilösung wird es unter Wasserstoffentwicklung in metaborsaures Natrium übergeführt gemäss der Gleichung:

$$B_2 + 2NaOH + 2H_2O = 2NaBO_2 + 3H_2$$
Bor Natriumhydroxyd Wasser Natriummetaborat Wasserstoff

Schon durch den Sauerstoff der Oxyde von verschiedenen Schwermetallen wird eine Oxydation des Bors beim Glühen eines solchen Gemisches herbeigeführt:

$$2B_2 + 6HgO = 2B_2O_3 + 6Hg$$
Bor Quecksilberoxyd Bortrioxyd Quecksilber

Wasser wird selbst in der Siedhitze von Bor nicht zerlegt, erst bei Rotglut verbrennt letzteres im Wasserdampfe zu Metaborsäure bezw. Bortrioxyd unter Freiwerden von Wasserstoff[2]):

$$B_2 + 4H_2O = 2HBO_2 + 3H_2$$
Bor Wasser Metaborsäure Wasserstoff

$$B_2 + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$$
Bor Wasser Bortrioxyd Wasserstoff

Aehnlich wie der Kohlenstoff löst sich das Bor in geschmolzenen Metallen[3]), besonders Aluminium, leicht auf, scheidet sich beim langsamen Abkühlen kristallinisch im Aluminium aus, von welchem es leicht durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure[4]) getrennt werden kann[5]).

---

1) Siehe Erkl. 2076.
2) „ „ 2077.
3) „ „ 2078.
4) „ „ 2079.
5) „ „ 2080.

Erkl. 2077. Aus allen diesen Reaktionen des Bors ergibt sich, dass dasselbe im amorphen Zustande ein starkes Reduktionsmittel ist, indem es eine grosse Zahl unorganischer Säuren in Sauerstoff-ärmere Verbindungen überführt. Am deutlichsten offenbart sich aber sein eminentes Reduktionsvermögen in seinem Verhalten gegen kohlensaure Alkalien beim Schmelzen, wobei es als metaborsaures Natrium ($NaBO_2$) in Lösung geht, gleichzeitig aber der Kohlensäurerest unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird:

$$B_2 + 2Na_2CO_3 = 2NaBO_2 + Na_2O + C + CO$$
Bor Kohlensaures Natrium Metaborsaures Natrium Natriumoxyd Kohlenstoff Kohlenmonoxyd

Erkl. 2078. Auf der Eigenschaft des Bors, sich in geschmolzenen Metallen aufzulösen, beruht die Darstellungsweise der zweiten, der sog. kristallinischen Modifikation desselben.

Erkl. 2079. Aluminium ist in kalter Chlorwasserstoffsäure leicht löslich, während Bor von diesem Reagens nicht angegriffen wird.

Erkl. 2080. Um amorphes Bor in das kristallinische überzuführen, stampft man ersteres fest in einen hessischen Tiegel, jedoch so, dass ein senkrechter Kanal darin frei bleibt, in welchen eine ca 5 g schwere Aluminiumstange hineingedrückt wird. Der Tiegel wird mittels eines Deckels verschlossen und in einen grösseren gestellt. Der Zwischenraum zwischen den Tiegelwänden wird mit ausgeglühtem Holzkohlenpulver ausgefüllt, so dass der innere kleinere Tiegel vollständig darin eingebettet liegt. Hierauf wird auch der äussere Tiegel mit einem Deckel verschlossen und luftdicht mit Lehm verschmiert. Das Ganze muss nun ca. 2 Stunden bei der Schmelztemperatur des Nickels erhitzt werden. Beim Erkalten findet man das Aluminium an seiner Oberfläche mit durchscheinenden braunen Bordiamanten besetzt, welche man durch Abschlämmen sehr leicht von dem gleichzeitig entstandenen Boraluminium (sechsseitige Tafeln) trennen kann.

In reinem Zustande bildet das „kristallische Bor“ [1]) meist durchscheinende, hyazintrot bis dunkelbraun gefärbte Prismen oder Kristallblättchen von 2,68 spez. Gewicht. Durch geringe Beimengungen erlangt es eine solche Härte wie die natürlichen Kohlenstoffdiamanten, denen es auch hinsichtlich seines hohen Glanzes und seines starken Lichtbrechungsvermögens an die Seite zu stellen ist.

Das „kristallisierte Bor“ ist weit widerstandsfähiger gegen die meisten Agentien als das amorphe. Es verbrennt nicht und Säuren wirken überhaupt nicht oder höchstens sehr langsam auf dasselbe ein. Nur beim Erhitzen im Chlorgas verbrennt es langsam zu Chlorbor, und von Natriumhydrat und kohlensaurem Natrium wird es aufgelöst, indem es als borsaures Natrium in Lösung geht [2]).

Erkl. 2081. Bei der chemischen Analyse hat sich ergeben, dass die kristallisierte Borvarietät stets durch Aluminium oder Aluminium und Kohlenstoff verunreinigt ist.

Erkl. 2082. Das sog. graphitförmige Bor, welches durch Schmelzen von Fluorbornatrium mit Aluminium entsteht, wurde früher als dritte allotrope Modifikation betrachtet, doch haben *Wöhler* und *Deville* erkannt, dass in demselben nur eine Legierung von Bor und Aluminium vorliegt.

[1]) Siehe Erkl. 2081.
[2]) „ „ 2082.

4). Ueber die Verwertung des Bors im allgemeinen.

Frage 797. Was ist über die Verwertung des Bors zu bemerken?

Antwort. Das Bor (B) als solches findet abgesehen von den sog. Bordiamanten, der kristallinischen Varietät dieses Elements, keine Verwendung. Die Härte des kristallinischen Bors ist eine so bedeutende, dass es den Diamant eben ritzt und daher zum Schleifen des letzteren benutzt werden kann.

5). Ueber die Entdeckung des Bors im allgemeinen.

Frage 798. Was ist ist von der Entdeckung des Bors erwähnenswert?

Antwort. Reines Bor wurde zuerst im Jahre 1808 von *Gay-Lussac* und *Thénard* durch Reduktion der Borsäure mittels Kaliums und ungefähr um die gleiche Zeit von *H. Davy* auf galvanischem Wege dargestellt. *Berzelius* erhielt 1824 amorphes Bor nach einer ausgiebigeren Methode durch Reduktion von Borfluorkalium mit Kalium, und 30

Jahre später gelang es *Wöhler* und *St.-Claire-Deville* auch das kristallisierte Bor darzustellen.

---

69). Ueber die chemische Verbindung des Bors mit Wasserstoff.

Ueber den Borwasserstoff im allgemeinen.

Formel = BH_3. Molekulargewicht = 14.

Frage 799. Was ist über den Borwasserstoff zu erwähnen?

Antwort. Nach *Davy* soll sich Borwasserstoff bilden, wenn Borkalium durch Wasser zersetzt wird:

$$\underset{\text{Borkalium}}{BK_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Borwasserstoff}}{BH_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3KOH}$$

Weit wichtiger ist seine Gewinnung aus Bormagnesium = B_2Mg_3 [1]) durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure. Hierbei entweicht ein farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruch, das aber zum grössten Teil aus Wasserstoff besteht, nur wenig Borwasserstoff enthält und mit hellgrüner Farbe zu Borsäureanhydrid und Wasser verbrennt:

$$\underset{\text{Borwasserstoff}}{2BH_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2} = \underset{\text{Borsäureanhydrid}}{B_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Beim Leiten des Gases durch eine an einer Stelle bis zur Rotglut erhitzte Glasröhre scheidet sich kurz hinter der ersteren amorphes Bor in Form eines braunen Anfluges ab. Letzterer bildet sich auch dann, wenn in die Borwasserstoffflamme eine kalte Porzellanplatte gehalten wird. Diese Reaktionen lassen darauf schliessen, dass bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Bormagnesium in geringer Menge Borwasserstoff erhalten wird. In ganz reiner Form ist letzterer bis jetzt aber überhaupt noch nicht isoliert.

Erkl. 2083. Die Verbindung Bormagnesium = B_2Mg_3 ? entsteht

1) beim Ueberleiten von Chlorbor über erhitztes Magnesium:

$$\underset{\text{Borchlorid}}{2BCl_3} + \underset{\text{Magnesium}}{3Mg_2} = \underset{\text{Bormagnesium}}{B_2Mg_3} + \underset{\text{Chlormagnesium}}{3MgCl_2}$$

2) durch Erhitzen von Bor, Borsäureanhydrid oder Borchlorid mit staubförmigem Magnesium:

$$\underset{\text{Bor}}{2B_2} + \underset{\text{Magnesium}}{3Mg_2} = \underset{\text{Bormagnesium}}{2B_2Mg_3}$$

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid}}{B_2O_3} + \underset{\text{Magnesium}}{3Mg_2} = \underset{\text{Bormagnesium}}{B_2Mg_3} + \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{3MgO}$$

$$\underset{\text{Borchlorid}}{2BCl_3} + \underset{\text{Magnesium}}{3Mg_2} = \underset{\text{Bormagnesium}}{B_2Mg_3} + \underset{\text{Chlormagnesium}}{3MgCl_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 2083.

70). Ueber die chemischen Verbindungen des Bors mit den Halogenen, die sog. Borhaloide.

Frage 800. Was ist über die Halogenverbindungen des Bors im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 2084. Jodverbindungen des Bors sind mit Sicherheit nicht bekannt.

Erkl. 2085. Die Eigenschaft der Borhaloide, an feuchter Luft zu rauchen, beruht auf der überaus grossen Unbeständigkeit derselben gegen Wasser. Selbst die Wasserdämpfe in der Atmosphäre genügen, um eine Umsetzung dieser Halogenverbindungen im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Bortrichlorid}}{BCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Orthoborsäure}}{B(OH)_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl} \text{ oder}$$

$$BCl_3 + 2H_2O = \underset{\text{Metaborsäure}}{BO_2H} + 3HCl$$

hervorzurufen. Dadurch, dass die gasförmig entweichende Chlorwasserstoffsäure sich verdichtet, entstehen die Nebel, durch welche das für genannte Verbindungen charakteristische „Rauchen" seine Erklärung findet.

Antwort. Ein Atom Bor vermag sich stets nur mit drei Atomen der Halogene Chlor, Brom und Fluor [1]) zu vereinigen. Die so entstehenden Verbindungen:

1). Bortrichlorid $= BCl_3$
2). Bortribromid $= BBr_3$ und
3). Bortrifluorid $= BFl_3$

sind flüchtig und rauchen [2]) an feuchter Luft stark.

[1]) Siehe Erkl. 2084.
[2]) „ „ 2085.

1). Ueber das Bortrichlorid im allgemeinen.

Formel $= BCl_3$. Molekulargewicht $= 117$.

Frage 801. Wann bildet sich Bortrichlorid?

Erkl. 2086. Zur Darstellung von Chlorbor eignet sich die kristallische Modifikation des Bors weniger, da diese von Chlor nur schwer und nicht vollständig umgesetzt wird. Es ist ferner vorteilhaft, das Bor vorher in einem Strom von Wasserstoff zu trocknen, dabei aber die Temperatur nicht zu hoch zu steigern. Die Vorlage, in der sich das Chlorbor ansammelt, muss wegen der niedrigen Siedetemperatur des letzteren gut abgekühlt werden. Das so gewonnene Chlorid enthält stets etwas Chlor gelöst, von welchem es aber dadurch leicht befreit werden kann, dass man das Destillat — wiederum in einer Kältemischung — mit wenig Quecksilber bis zum Verschwinden der grünen Farbe schüttelt.

Antwort. Das Chlorbor, Bortrichlorid oder Bortrichlorür $= BCl_3$ bildet sich

1). beim Verbrennen von amorphem [1]) Bor im trockenen Chlorgase:

$$\underset{\text{Bor}}{B_2} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl_2} = \underset{\text{Bortrichlorid}}{2BCl_3}$$

2). wenn ein inniges Gemisch von Borsäureanhydrid und Holzkohlenpulver im Chlorstrome geglüht wird:

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid}}{B_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_3} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl_2} = \underset{\text{Bortrichlorid}}{2BCl_3} + \underset{\text{Kohlenmonoxyd}}{3CO}$$

3). durch drei- bis viertägiges Erhitzen von fein gepulverter Metaborsäure oder von Bortrioxyd mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid auf 150°:

[1]) Siehe Erkl. 2086.

$$HBO_2 + 2PCl_5 = BCl_3 + 2POCl_3 + HCl$$

Metaborsäure, Phosphorpentachlorid, Bortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff

$$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3$$

Bortrioxyd, Phosphorpentachlorid, Bortrichlorid, Phosphoroxychlorid

---

Frage 802. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften des Chlorbors?

Antwort. Das Bortrichlorid (BCl_3) ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,35 spezif. Gewicht, welche bei 18° siedet und sich mit Wasser äusserst energisch und unter bedeutender Wärmeentwicklung in Chlorwasserstoffsäure und Borsäure zersetzt [1]).

Wichtig ist ferner die Eigenschaft dieses Chlorids, Doppelverbindungen zu bilden. Mit trockenem Ammoniakgas liefert es eine Verbindung von der Zusammensetzung ($2BCl_3 + 3NH_3$), ein weisses, kristallinisches, sublimierbares Produkt, das ebenfalls an der Luft raucht und beim Behandeln mit Wasser in Metaborsäure, Chlorammonium und Chlorwasserstoffsäure zerfällt. Das Chlorbor vereinigt sich ferner mit anderen Chloriden zu kristallisierenden Doppelverbindungen, von denen namentlich die mit Stickstoffoxychlorür $= BCl_3 + NOCl$ und die mit Phosphoroxychlorid $= BCl_3 + POCl_3$ hervorzuheben sind.

[1]) Siehe Erkl. 2087.

Erkl. 2087. Die Unbeständigkeit der Ammoniakdoppelverbindung $2BCl_3 + 3NH_3$ gegen Wasser wird durch das Chlorbor bedingt, welches sich mit Wasser energisch in Metaborsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Von letzterer wird ein Teil vom Ammoniak gebunden, wodurch dieser in Salmiak (Chlorammonium) verwandelt wird, so dass die ganze Umsetzung nach folgender Gleichung verläuft:

$$(2BCl_3 + 3NH_3) + 4H_2O = 2HBO_2 + 3NH_4Cl + 3HCl$$

Borchlorammonium, Wasser, Metaborsäure, Chlorammonium, Chlorwasserstoff

---

2). Ueber das Bortribromid im allgemeinen.

Formel $= BBr_3$. Molekulargewicht $= 251$.

Frage 803. Was ist von der Bildung des Bortribromids hervorzuheben?

Antwort. Bortribromid oder Brombor $= BBr_3$ wird gewonnen:

1). durch Erhitzen von amorphem Bor im Bromdampfe:

$$B_2 + 3Br_2 = 2BBr_3$$

Bor, Brom, Bortribromid

2). beim Glühen eines innigen Ge-

Erkl. 2088. *Poggiale* stellte zuerst das Bortribromid durch Erhitzen eines Gemenges von entwässerter Borsäure und Kohle in einem Bromdampfstrome dar. *Wöhler* und *Deville* gewannen es direkt aus Bor und Brom.

menges von Borsäureanhydrid mit Holzkohlenpulver im Bromdampfe [1]):

$$B_2O_3 + C_3 + 3Br_2 = 2BBr_3 + 3CO$$

Borsäureanhydrid, Kohle, Brom, Bortribromid, Kohlenoxyd

[1]) Siehe Erkl. 2088.

Frage 804. Welches sind die wesentlichen Eigenschaften des Bortribromids?

Antwort. Das Bortribromid (BBr) ist eine dicke, farblose, an der Luft stark rauchende, bei 90° siedende Flüssigkeit von 2,69 spezif. Gewicht, welche mit Wasser, wie das Bortrichlorid, in Borsäure und Halogenwasserstoffsäure zersetzt wird:

$$BBr_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HBr$$

Bortribromid, Wasser, Borsäure, Bromwasserstoffsäure

Der analogen Trichloridverbindung ist das Bortribromid auch insofern ähnlich, als es, wie jenes, zur Bildung von Doppelverbindungen befähigt ist. Mit Ammoniakgas liefert es einen weissen, pulverigen Körper = $(2BBr_3 + 3NH_3)$, der mit Wasser in Borsäure und Bromammonium zerfällt:

$$(2BBr_3 + 3NH_3) + 6H_2O =$$

Borbromid-Ammoniak, Wasser

$$2H_3BO_3 + 3NH_4Br + 3HBr$$

Borsäure, Ammoniumbromid, Bromwasserstoffsäure

3). Ueber das Bortrifluorid oder Borfluorid im allgemeinen.

Formel = BFl_3. Molekulargewicht = 68.

Frage 805. Auf welchen Wegen wird hauptsächlich die Fluorverbindung des Bors gewonnen?

Erkl. 2089. Das Bortrifluorid wurde zuerst von *Gay-Lussac* und *Thénard* durch Einwirkung von Flusssäure auf Borsäure bei Weissglut dargestellt.

Antwort. Das Borfluorid oder Fluorbor (BFl_3) wird nach folgenden Methoden dargestellt [1]):

1). durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Bortrioxyd:

$$B_2O_3 + 6HFl = 2BFl_3 + 3H_2O$$

Bortrioxyd, Fluorwasserstoffsäure, Borfluorid, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 2089.

2). beim Erhitzen von Bortrioxyd mit Flussspat und Schwefelsäure [1]):

$$B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3H_2SO_4 =$$
Bortrioxyd, Flussspat (Fluorcalcium), Schwefelsäure

$$3CaSO_4 + 3H_2O + 2BFl_3$$
Calciumsulfat (Gyps), Wasser, Fluorbor

3). durch Glühen von feingepulvertem Borsäureanhydrid mit Flussspat [2]):

$$4B_2O_3 + 3CaFl_2 = 3Ca(BO_2)_2 + 2BFl_3$$
Bortrioxyd, Flussspat (Fluorcalcium), Calciummetaborat, Fluorbor

oder:

$$7B_2O_3 + 3CaFl_2 = 3CaB_4O_7 + 2BFl_3$$
Bortrioxyd, Flussspat (Fluorcalcium), Calciumpyroborat, Fluorbor

$$B_2O_3 + 3CaFl_2 = 3CaO + 2BFl$$
Bortrioxyd, Fluorcalcium, Calciumoxyd, Fluorbor

[1]) Siehe Erkl. 2090.
[2]) „ „ 2091.

Erkl. 2090. Die Darstellung des Fluorbors aus Bortrioxyd mit Flussspat und Schwefelsäure ist im Grunde genommen dieselbe wie die unter 1). angegebene, weil die aus Flussspat und Schwefelsäure gebildete Fluorwasserstoffsäure auch hier auf das Bortrioxyd an letzter Stelle einwirkt.

Erkl. 2091. Bei der Darstellung des Bortrifluorids aus Borsäureanhydrid und Flussspat ist es am zweckmässigsten, das Gemisch in einem einseitig geschlossenen Flintenlauf bis zur Weissglut zu erhitzen und das bei der Reaktion entweichende Gas in Glascylindern über Quecksilber aufzufangen. — Reines Borfluorid wirkt nicht auf Glas.

Frage 806. Was ist von den Eigenschaften des Fluorbors hervorzuheben?

Antwort. Das Borfluorid (BFl_3) ist ein farbloses, stechend riechendes Gas von saurer Reaktion, das sich unter starkem Drucke zu einer klaren Flüssigkeit kondensieren lässt. Es ist in hohem Grade ätzend, verkohlt [1]) organische Substanzen ebenso energisch wie konzentrierte Schwefelsäure und löst sich äusserst leicht in Wasser (700 Volume in 1 Volum) zu einer schweren, ätzenden, stark sauer reagierenden Flüssigkeit. Aus letzterer fällt Wasser Borsäure in kristallinischer Form aus, während Borfluorwasserstoffsäure gelöst bleibt:

$$4BFl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HBFl_4$$
Borfluorid, Wasser, Borsäure, Borfluorwasserstoffsäure

Beim Erwärmen zeigt die wässerige Borfluoridlösung ein sehr charakteristisches Verhalten, indem zunächst Fluor-

[1]) Siehe Seite 555.

bor entweicht unter Hinterlassung einer bei höherer Temperatur konstant siedenden Flüssigkeit, sog. Fluorborsäure = $HBO_2, 3HFl$.

---

71). Ueber die chemische Verbindung des Bors mit Fluor und Wasserstoff.

Ueber die Borfluorwasserstoffsäure im allgemeinen.

Formel = $HBFl_4$. Molekulargewicht = 88.

Frage 807. Nach welchen Methoden kann man Borfluorwasserstoffsäure gewinnen?

Antwort. Borfluorwasserstoffsäure = Wasserstoffborfluorid = Vierfach flusssaure Borsäure entsteht:

1). aus Borfluorid mit Wasser[1]):

$$\underset{\text{Bor-fluorid}}{4BFl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{H_3BO_3} + \underset{\text{Borfluor-wasserstoff-säure}}{3HBFl_4}$$

2). durch Zersetzen einer verdünnten Lösung von Fluorborsäure mit Wasser:

$$\underset{\text{Fluorborsäure}}{4(HBO_2, 3HFl)} = \underset{\text{Borfluor-wasserstoffsäure}}{3HBFl_4} + \underset{\text{Metabor-säure}}{HBO_2} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

3). beim Auflösen von Borsäure in künstlich abgekühlter verdünnter Fluorwasserstoffsäure bis zur Sättigung:

$$\underset{\text{Bor-säure}}{H_3BO_3} + \underset{\text{Fluorwasser-stoffsäure}}{4FlH} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Borfluor-wasserstoff-säure}}{HBFl_4}$$

[1]) Siehe Erkl. 2092.

Erkl 2092. Will man Borfluorwasserstoffsäure aus Borfluorid darstellen, so leitet man zweckmässig nur so viel Fluorbor in Wasser, bis dieses stark sauer reagiert. Bei niedriger Temperatur scheidet sich alsdann $1/4$ des Bors als Borsäure aus, während die Borfluorwasserstoffsäure in Lösung bleibt.

Frage 808. Welche Eigenschaften der Borfluorwasserstoffsäure sind wichtig?

Antwort. Die Borfluorwasserstoffsäure ist nur in wässeriger Lösung und in Salzen bekannt. Versucht man, eine wässerige Lösung einzudampfen, so entweicht Fluorwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Fluorborsäure:

Erkl. 2093. Die Salze der Borfluorwasserstoffsäure werden gebildet:

1). durch Auflösen von Metalloxyden oder kohlensauren Salzen in Borfluorwasserstoff:

$$ZnO + 2HBFl_4 = H_2O + (BFl_4)_2Zn$$
Zinkoxyd, Borfluorwasserstoffsäure, Wasser, Borfluorwasserstoffzink

$$ZnCO_3 + 2HBFl_4 = H_2O + (BFl_4)_2Zn + CO_2$$
Zinkkarbonat, Kohlendioxyd

2). bei der Einwirkung von Borfluorid oder Fluorborsäure auf Fluormetalle:

$$BFl_3 + FlNa = BFl_4Na$$
Fluorbor, Fluornatrium, Borfluornatrium

$$(BO_2H + 3FlH) + FlNa = BFl_4Na + 2H_2O$$
Borfluorsäure, Fluornatrium, Borfluornatrium, Wasser

3). beim Lösen von Fluormetall und Borsäure in wässeriger Fluorwasserstoffsäure:

$$4FlNa + B_2O_3 + 4FlH = 2BFl_4Na + H_2O + 2NaOH$$
Fluornatrium, Bortrioxyd, Flusssäure, Borfluornatrium, Wasser, Natriumhydroxyd

4). durch Umsetzung zwischen saurem Alkalifluorid und Borsäure:

$$H_3BO_3 + 2HNaFl_2 = BFl_4Na + NaOH + 2H_2O$$
Borsäure, Saures Natriumfluorid, Borfluornatrium, Natriumhydroxyd, Wasser

Interessant ist bei letzterer Reaktion die Erscheinung, dass zwei sauer reagierende Verbindungen sich in einer solchen Weise umsetzen, dass das Reaktionsgemisch alkalisch reagiert, ein Umstand, der, wie aus der angegebenen Gleichung hervorgeht, auf das Entstehen von Natriumhydroxyd zurückzuführen ist.

$$HBFl_4 + 2H_2O = (HBO_2 + 3FlH) + FlH$$
Borfluorwasserstoffsäure, Wasser, Fluorborsäure, Fluorwasserstoffsäure

Sie ist eine starke Säure und vereinigt sich daher mit den schwächsten Basen. Ihre Salze bezeichnet man als Metallborfluoride, Borfluormetalle oder auch Fluorboronsalze [1]).

Die Salze der Borfluorwasserstoffsäure sind kristallisiert und in Wasser (meist) löslich, zersetzen sich aber beim Glühen in Borfluorid und Fluormetall:

$$NaBFl_4 = BFl_3 + NaFl$$
Borfluornatrium, Fluorbor, Fluornatrium

[1]) Siehe Erkl. 2093.

72). Ueber die chemische Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

Frage 809. Was ist über die Verbindung des Bors mit Sauerstoff im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Das Bor hat nur eine einzige Oxydationsstufe: die Verbindung Bortrioxyd, Borsesquioxyd oder Borsäureanhydrid . . . . $= B_2O_3$.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

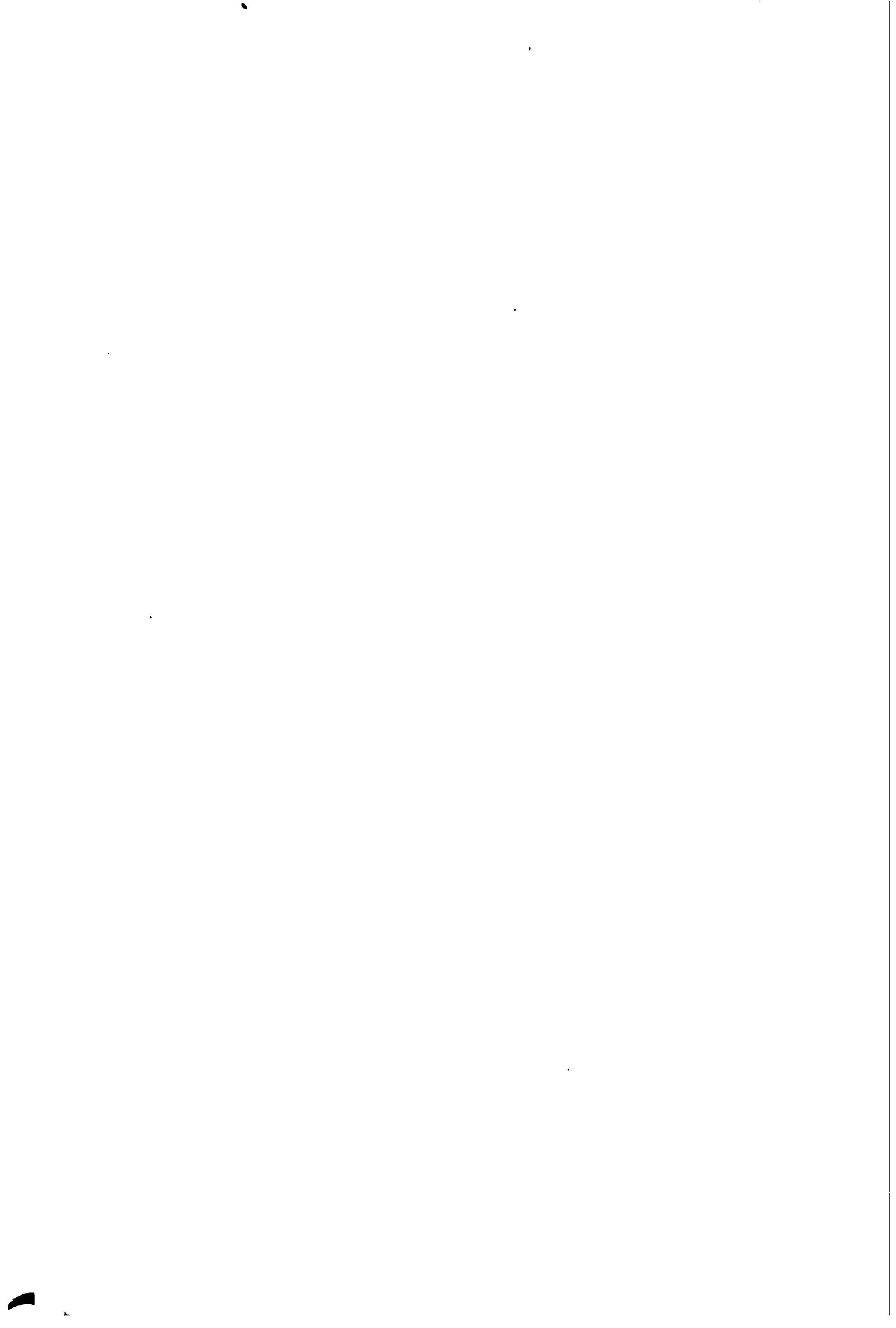
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

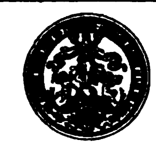
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

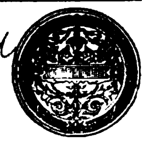


668. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 667. — Seite 769—784.
Mit 1 Figur.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 667. — Seite 769—784. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1890.
Verlag von Julius Maier.


Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich **in 3—4 Heften zu dem billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.**

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze für den Schulunterricht** geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles der mathematischen** Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen **Arbeiten eine** vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende **Aufgaben zu lösen,** die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und **praktische** Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit **Angabe der Namen** verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, **nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und **wird deren Erledigung** thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. Die Verlagshandlung.

Ueber das Bortrioxyd oder Borsäureanhydrid im allgemeinen.

Formel = B_2O_3. Molekulargewicht = 70.

Frage 810. Wie kann man Bortrioxyd erhalten?

Antwort. Das Bortrioxyd bildet sich:

1). bei der Verbrennung des Bors an der Luft oder im Sauerstoffstrome:

$$\underset{\text{Bor}}{2B_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2} = \underset{\text{Bortrioxyd}}{2B_2O_3}$$

2). bei der Oxydation des Bors mit Salpetersäure:

$$\underset{\text{Bor}}{B_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Bortrioxyd}}{B_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2NO}$$

3). durch Erhitzen der Borsäure auf starke Rotglut bis zum ruhigen Fluss:

$$\underset{\text{Borsäure}}{2BO_3H_3} = \underset{\text{Bortrioxyd}}{B_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Frage 811. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften des Bortrioxyds?

Erkl. 2094. Weil das Bortrioxyd überaus schwer flüchtig ist, so verdrängt es bei Glühhitze aus verschiedenen Salzen, z. B. den Karbonaten, Nitraten, ja selbst den Sulfaten die entsprechenden Säuren vollständig. Ferner besitzt es die Eigenschaft, bei Glühhitze sehr viele Metalloxyde — meist unter Bildung charakteristisch gefärbter Gläser oder Perlen — zu lösen und findet daher sowohl in der Lötrohranalyse wie auch zum Schweissen und Verlöten von Metallen Anwendung, indem es im letzteren Falle auf den zu vereinigenden Metallteilen die der Verschmelzung bezw. Amalgamierung der letzteren miteinander bezw. mit den Lötmetallen hinderliche Oxydschicht entfernt.

Antwort. Das Bortrioxyd, Borsesquioxyd oder Borsäureanhydrid (B_2O_3) stellt eine farblose, glasartige (daher die Bezeichnung „glasige Borsäure“) Masse von 1,8 spezifischem Gewicht dar. Sie schmilzt bei ungefähr 577°, verdampft langsam, aber vollständig erst bei Weissglut [1]) und löst sich in Wasser zu Borsäure:

$$\underset{\text{Bortrioxyd}}{B_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Orthoborsäure}}{2H_3BO_3}$$

Mit Phosphorpentachlorid mehrere Tage auf 150° erhitzt, bildet das Bortrioxyd Phosphoroxychlorid und Bortrichlorid [2]).

[1]) Siehe Erkl. 2094.
[2]) „ Antw. der Frage 801 unter 3).

---

73). Ueber die chemischen Verbindungen des Bors mit Sauerstoff und Wasserstoff, über die Säuren des Bors.

Frage 812. Welches sind die bis jetzt bekannten Verbindungen des Bors mit Sauerstoff und Wasserstoff?

Antwort. Es existieren folgende drei Wasserstoffsäuren des Bors:

1). Die Orthoborsäure oder das Bortrihydrat = HBO_3 oder $B(OH)_3$,

2). die Metaborsäure oder das Borylhydrat [1]) = HBO_2 oder $BO.OH$ und

3). die Pyro- oder die Tetraborsäure = $H_2B_4O_7$.

[1]) Siehe Erkl. 2095.

Erkl. 2095. Unter „Boryl" versteht man das einwertige Radikal —B=O, welches ein Atom Wasserstoff in Verbindungen zu ersetzen vermag und in der sog. Metaborsäure (HBO_2 = $BO.OH$) vorkommt.

1). Ueber die Orthoborsäure im allgemeinen.

Formel = H_3BO_3. Molekulargewicht = 62.

Frage 813. Wie gewinnt man die Orthoborsäure?

Antwort. Das Bortrihydrat = $B(OH)_3$ oder die Orthoborsäure [1]) wird ausschliesslich aus den sogen. Borsäurefumarolen (Suffioni) in den toskanischen Maremmen gewonnen. In dieser Gegend entströmt nämlich die Borsäure mit Wasserdampf dem Erdinnern in Dampfströmen vulkanischen Ursprungs [2]), den sogen. Suffioni. Sie findet sich naturgemäss ferner in den von letzteren gebildeten heissen Quellen und Sümpfen, welche Lagunen oder Lagoni heissen. Als sog. Sassolin bildet sie in kristallisierter Form einen wesentlichen Bestandteil der Sublimationsprodukte, welche sich in den Kratern einiger Vulkane absetzen (Toscana und Insel Volcano). Schliesslich ist sie in vielen Mineralwassern — wenn auch hier stets nur in äusserst geringen Mengen — aufgefunden.

In den unfruchtbaren, zum Ackerbau wenig geeigneten Fumarolendistrikten Toskanas fasst man, wie die Figur 355 veranschaulicht, die Borsäurefumarolen durch Mauerwerk ein und schafft so eine Reihe übereinanderliegender Bassins A, in welche die Fumarolen [3]) von unten münden, kurz, man bildet künstliche Lagunen [4]). In die am höchsten gelegenen Bassins wird das Wasser einer Quelle oder eines Baches abgeleitet. Die nun mit dem Wasser der Bassins in Berührung kommenden Dämpfe bringen ersteres leicht zum Sieden [5]). In dem Masse, wie das

[1]) Siehe Erkl. 2096.
[2]) „ „ 2097.
[3]) „ „ 562.
[4]) „ „ 2098.
[5]) „ „ 2100.

Erkl. 2096. Die Orthoborsäure (H_3BO_3), gewöhnlich einfach „Borsäure" genannt, führt unter andern noch folgende Namen: Boraxsäure, Borhydrosäure, Boronsäure (nach der alten Bezeichnung = Boron, Boronium und Boracium für Bor), Boronsäure, Hydriumborat und Sedativsalz. In fremden Sprachen wird die Borsäure wie folgt bezeichnet: latein. = Acidum boracicum, Acidum boricum, Acor boracicus, Sal sedativum Hombergii; englisch = Boracic acid, Sedetave Salt; französisch = Acide boracique, Acide borique, Acide du Borax, Fleurs de Borax; etc.

Erkl. 2097. Ueber den Ursprung der aus den Suffioni entweichenden borsäurehaltigen Dämpfe existieren verschiedene Hypothesen. Nach der einen nimmt man an, dass sich im Erdinnern ein mächtiges Lager von Schwefelbor, und nach der anderen ein solches von Stickstoffbor befinde, welche durch heisses Wasser unter Bildung von Borsäure zersetzt werden:

$$\underset{\text{Borsulfid}}{B_2S_3} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{2H_3BO_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3H_2S}$$

$$\underset{\text{Borstickstoff}}{BN} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{H_3BO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

Erkl. 2098. Der Gehalt der Fumarolen an Borsäure ist so ausserordentlich gering, dass die Flüssigkeit, welche aus den sich verdichtenden, der Erde in Spalten entströmenden Dämpfen entsteht und die Lagunen oder Lagoni bildet, nur $^1/_{10}$ % davon enthält. Man kann zwar eine an Säure etwas reichere Lösung erhalten, wenn man jene Dämpfe in Wasser leitet, wobei ein grosser Teil des letzteren verdampft, indessen beträgt der Gehalt an Borsäure auch dann nur $^1/_3$ bis höchstens 1 %.

Das Verdampfen der gewaltigen, für die Gewinnung der Borsäure erforderlichen Wasser-

mengen durch Heizmaterial würde den Preis für diese Säure ausserordentlich hoch stellen. Man hat daher diese unvorteilhafte Gewinnungsmethode bald wieder verlassen müssen und benutzt jetzt allgemein die Wärme der Fumarolendämpfe selbst zum Verdampfen, indem man dieselben den Boden der Verdampfungsgefässe bestreichen lässt (siehe Erkl. 2099).

Erkl. 2099. Die Benützung der heissen Fumarolendämpfe zur Verdampfung der Borsäure wurde 1818 von Graf *Larderel* zuerst eingeführt.

Erkl. 2100. Da die aus den Borsäurefumarolen entweichenden Dämpfe von Kohlensäureanhydrid — Stickstoff — und etwas Sauerstoff und Schwefelwasserstoffgas begleitet sind, so findet ein fortwährendes Aufsprudeln der Flüssigkeit in den Bassins statt (siehe Erkl. 2101).

Wasser verdampft, steigt der Gehalt an Borsäure; nach einer gewissen Zeit (etwa 24 Stunden) lässt man die heisse, borsäurereiche Flüssigkeit in ein tiefer liegendes Bassin ab und fährt in diesem Sinne fort, bis in dem untersten Bassin A die Flüssigkeit eine Konzentration von 1—1 $^{1}/_{2}$ ° Beaumé erreicht hat.

Hierauf wird die Flüssigkeit, indem man die Zapfen *a* und *b* entfernt, in die grossen Reservoirs B und CC abgelassen, woselbst sich nach mehrtägigem Stehen die schlammigen Teile absetzen. Die klare Lösung wird nun in ein System übereinanderliegender und durch die bleiernen Heber *sss* miteinander verbundener Bleipfannen DDD, deren Böden ununterbrochen von Fumarolendämpfen

Figur 355.



der Suffionis *oo* erwärmt werden, durch Oeffnen der Zapfen bei *c* eingelassen und verdampft und zwar in der Weise, dass die konzentrierte Säure durch die Heber sss langsam in die unteren Pfannen DDD und dann in den Behälter E abfliesst. Während dieser allmählichen Verdampfung scheidet sich in grosser Menge Gips aus, welcher sich an den Kesselwänden absetzt und von Zeit zu Zeit entfernt werden muss [1]). Das gleichfalls in der Borsäureflüssigkeit gelöste Schwefelammonium oxydiert sich allmählich zu unterschweflig- resp. schwefelsaurem Ammonium, welches der rohen technischen Borsäure beigemengt ist.

Hat schliesslich die heisse Lauge, deren Temperatur während des Ver-

Erkl. 2101. Der Abscheidung der Borsäure muss ein Klärprozess voraufgehen, weil die Fumarolen ausser Borsäure zahlreiche andere Bestandteile mit sich führen (wie Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff), welche naturgemäss die Bestandteile der von ihnen durchströmten Erdschicht chemisch verändern, und diese sekundär entstandenen, ebenfalls mit fortgerissenen Produkte (wie Ammonium-, Magnesium-, Kalium-, Natrium- und Calciumsulfat) das Wasser der Bassins stark trüben.

Erkl. 2102. Das Larderelsche Borsäureetablissement bei Pomerance am Monte Cerboli produziert allein jährlich 2800 T. Borsäure. — Die Gesamtproduktion der Borsäure aus den Fumarolen beträgt pro Jahr über 1 Million Kilogramm.

Erkl. 2103. Zur Gewinnung von vollkommen reiner Borsäure verwandelt man weit vorteilhafter die rohe Borsäure in Borax (siehe Erkl. 2104), löst diesen im vierfachen Gewicht sie-

[1]) Siehe Erkl. 2101.

denden Wassers und versetzt die heiss filtrierte Lösung mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Nach der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Borax}}{Na_2B_4O_7} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} + \underset{\text{Wasser}}{5H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{4B(OH)_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}$$

scheidet sich die Orthoborsäure aus der erkalteten Lösung in glänzenden Kristallschuppen aus, welche nach nochmaligem Umkristallisieren genügend rein erhalten wird.

Erkl. 2104. Zur Darstellung von Borax = $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ sättigt man Sodalösung mit Borsäure und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt zweimal um. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Borsäure}}{4B(OH)_3} + \underset{\text{Natriumkarbonat (Soda)}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Borax}}{Na_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO_2}$$

dampfens ca. 80° beträgt, 10—11° Beaumé erreicht, so lässt man sie nochmals durch ruhiges Stehen in dem Behälter E sich klären und überführt sie dann in mit Blei ausgeschlagene Kristallisier-Kästen oder -Bottiche, wo sich jetzt die Borsäure zum grössten Teile ausscheidet. Dieselbe wird nun zum Abtropfen in Körbe gepackt und schliesslich zum völligen Trocknen in Trockenräumen längere Zeit aufbewahrt, während man die restierende Lauge von neuem die Verdampfungspfannen passieren lässt.

Das so gewonnene Rohprodukt enthält nur ca. 76 % Borsäure [1]); demselben sind vor allem Ammoniumsulfat (8 bis 9 %) und die Sulfate des Calciums, Magnesiums, Eisens und der Alkalimetalle beigemengt. Durch wiederholtes Umkristallisieren lässt sich die Säure zwar reinigen, doch ist dieser Prozess zu zeitraubend und kostspielig [2]).

[1]) Siehe Erkl. 2102. [2]) Siehe Erkl. 2103.

Frage 814. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften der Borsäure?

Antwort. Die reine Borsäure [1]) [H_3BO_3] bildet farblose, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige oder schuppenförmige Kristallblättchen von 1,43 spezif. Gewicht und schwach saurem, bitterlichem Geschmack.

Sie löst sich in 25 Teilen kaltem, in 3 Teilen kochendem Wasser, in 6 Teilen Alkohol und noch leichter in verdünnter Chlorwasserstoffsäure.

Die wässerige Lösung der Borsäure rötet Lackmuspapier schwach, färbt Curcumapapier charakteristisch rotbraun, während die alkoholische Lösung, angezündet, mit grüner Flamme brennt [2]).

Beim längeren Erhitzen geht die Orthoborsäure bei 100°, unter Verlust von 1 Molekul Wasser, in Metaborsäure und bei 140 bis 160°, unter Verlust von 5 Molekulen Wasser auf 4 Molekule Borsäure, in Pyroborsäure über, welche schliesslich bei Rotglut noch in Bortrioxyd und Wasser zerfällt:

[1]) Siehe Erkl. 2105.
[2]) „ „ 2106.

Erkl. 2105. Die Borsäure wurde zuerst 1702 von *Homberg* aus Borax dargestellt; durch starkes Erhitzen von Borax und Schwefelsäure erhielt er einen Körper, welchen er wegen seiner angeblich beruhigenden, arzneilichen Wirkung: „Sal sedativum" = Sedativsalz nannte, der aber nichts anderes als Borsäure war. Bis vor wenigen Jahren blieb der Borax das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Borsäure, während jetzt umgekehrt der Borax ausschliesslich aus Borsäure gewonnen wird.

Erkl. 2106. Bei der Lösung von Borsäure in Alkohol entsteht Borsäureäthyläther (Triäthylborat), welcher mit grüner Flamme verbrennt:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{3C_2H_5OH} + \underset{\text{Borsäure}}{H_3BO_3} = \underset{\text{Borsäureäthyläther}}{(C_2H_5)_3BO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Aber auch eine Lösung von 1 Teil Borsäure in 40 Teilen Glycerin brennt mit grün gesäumter Flamme, solange die Flüssigkeit im Kochen erhalten wird.

H_3BO_3	=	HBO_2	+	H_2O
Orthoborsäure		Metaborsäure		Wasser

$4H_3BO_3$	=	$H_2B_4O_7$	+	$5H_2O$
Orthoborsäure		Pyroborsäure		Wasser

$H_2B_4O_7$	=	$2B_2O_3$	+	H_2O
Pyroborsäure		Bortrioxyd		Wasser

Die Orthoborsäure ist eine schwache Säure, verdrängt aber, wegen ihrer Feuerbeständigkeit [1]), in der Glühhitze stärkere Säuren aus ihren Verbindungen:

Na_2SO_4	+	$4H_3BO_3$	=	$Na_2B_4O_7$	+	H_2SO_4	+	$5H_2O$
Schwefelsaures Natrium		Orthoborsäure		Pyroborsaures Natrium		Schwefelsäure		Wasser

Mit Basen bildet die Borsäure Salze, die sogen. Borate [2]) von der allgemeinen Formel = m_3BO_3. Dieselben sind sehr unbeständig und noch wenig untersucht, lassen sich nicht auf nassem Wege, sondern nur durch Zusammenschmelzen von Bortrioxyd mit der berechneten Menge Metalloxyd gewinnen:

B_2O_3	+	$3MgO$	=	$Mg_3(BO_3)_2$
Bortrioxyd		Magnesiumoxyd		Orthoborsaures Magnesium

[1]) Siehe Erkl. 2107.
[2]) „ „ 2108.

Erkl. 2107. Die Borsäure verflüchtigt sich aus siedenden Lösungen in erheblicher Menge mit den Wasserdämpfen. Noch reichlicher geschieht dies mit den Dämpfen des Weingeistes, namentlich wenn der alkoholischen Lösung etwas Schwefelsäure zugesetzt worden ist.

Erkl. 2108. Die Borsäure findet in der Medizin und Technik Nutzanwendung. Die grösste Menge benutzt man zur Darstellung des technisch wichtigsten, borsauren Salzes, des Borax. Ebenso wird sie als Flussmittel zu bleifreien Glasuren, sowie zur Darstellung des Strass (zu künstlichen Edelsteinen), des Flintglases, zum Tränken der Kerzendochte, zum Färben des Goldes, zum Aetzen des Eisens zum Zwecke seiner Verzierung, zur Darstellung des sogen. Guignets Grün oder Pannetiers Grün und als Konservierungsmittel etc. benutzt.

2). Ueber die Metaborsäure oder das Borylhydrat im allgemeinen.

Formel = HBO_2. Molekulargewicht = 44.

Frage 815. Was ist von der Metaborsäure erwähnenswert?

Antwort. Wenn Orthoborsäure andauernd auf 100° erwärmt wird, so verliert sie ein Molekul Wasser und geht in die Metaborsäure, in das Borylhydrat, über:

H_3BO_3	=	HBO_2	+	H_2O
Orthoborsäure		Metaborsäure		Wasser

Die Metaborsäure (HBO_2) bildet ein weisses, schon bei 100° sich verflüchtigendes Pulver. Beim Zusammentreffen mit Wasser verwandelt sie sich wieder in Orthoborsäure [1]).

[1]) Siehe Erkl. 2109.

Erkl. 2109. Die Metaborsäure und ihre Salze bieten nur ein wissenschaftliches Interesse. Von den Metaboraten sind nur die der Alkalimetalle leicht löslich. Dieselben lassen sich erhalten, indem man eine Lösung von Orthoborsäure und Alkalihydroxyd eindampft oder pyroborsaures zusammen mit kohlensaurem Alkali schmilzt:

$2H_3BO_3$	+	$2NaOH$	=	$2NaBO_2$	+	$4H_2O$
Orthoborsäure		Natriumhydroxyd		Metaborsaures Natrium		Wasser

$Na_2B_4O_7$	+	Na_2CO_3	=	$4NaBO_2$	+	CO_2
Pyroborsaures Natrium		Kohlensaures Natrium		Metaborsaures Natrium		Kohlendioxyd

3). Ueber die Pyro- oder Tetraborsäure im allgemeinen.

Formel = $H_2B_4O_7$. Molekulargewicht = 158.

Frage 816. Wie wird die Tetraborsäure dargestellt und welches sind ihre wichtigsten Eigenschaften?

Antwort. Die Orthoborsäure verwandelt sich beim Erhitzen auf 140 bis 160° unter Wasserverlust in eine farblose oder weisse, spröde, glasartige Masse, welche aus Tetra- oder Pyroborsäure ($H_2B_4O_7$) besteht [1].

Die Tetraborsäure ($H_2B_4O_7$) geht beim Glühen unter weiterem Wasserverlust in Bortrioxyd, in die sog. glasige Borsäure über und verwandelt sich beim Zusammentreffen mit Wasser allmählich wieder in Meta- bezw. in Orthoborsäure.

Sie bildet eine Reihe von Salzen [2], von welchen das Natriumsalz, der sog. Borax, das wichtigste ist und auch fertig gebildet in der Natur in grosser Menge vorkommt.

[1]) Siehe Erkl. 2110.
[2]) „ „ 2111.

Erkl. 2110. Man muss sich die Pyroborsäure aus 4 Molekulen Orthoborsäure unter Austritt von 5 Molekulen Wasser entstanden vorstellen:

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$$

Borsäure — Wasser — Pyro-Tetraborsäure

Erkl. 2111. Die löslichen Pyro- oder Tetraborate der Alkalimetalle lassen sich leicht erhalten, indem man eine Lösung von Orthoborsäure mit kohlensaurem Alkali neutralisiert:

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$$

Orthoborsäure — Kohlensaures Natrium — Pyroborsaures Natrium — Kohlendioxyd — Wasser

74). Ueber die chemischen Verbindungen des Bors mit Sauerstoff und den Halogenen, die sog. Oxyhaloide des Bors.

Frage 817. Welche Verbindungen des Bors mit Sauerstoff und Halogen sind bekannt?

Antwort. Man kennt bis jetzt nur zwei Verbindungen des Bors mit Sauerstoff und Halogen, und zwar die beiden Chlorverbindungen:

1). Boroxymonochlorid = $BOCl$ und
2). Boroxytrichlorid = $BOCl_3$.

1). Ueber das Boroxymonochlorid im allgemeinen.

Formel = BOCl. Molekulargewicht = 62,5.

Frage 818. Was ist von dem Boroxymonochlorid zu erwähnen?

Antwort. Das Boroxymonochlorid = BOCl, entsteht:

1). wenn Bortrioxyd mit Borchlorid auf 150° erhitzt wird:

$$B_2O_3 + BCl_3 = 3BOCl$$

Bortrioxyd — Bortrichlorid — Boroxymonochlorid

2). wenn Bortrichlorid mit geringen Mengen Wassers zersetzt wird:

$$BCl_3 + HOH = BOCl + 2HCl$$

Bortrichlorid — Wasser — Boroxymonochlorid — Chlorwasserstoff

Es scheidet sich dann das Boroxymonochlorid als weisse Gallerte aus, welche sich schon beim schwachen Erhitzen vollständig in Bortrioxyd und Bortrichlorid zersetzt [1]):

$$3BOCl = B_2O_3 + BCl_3$$

Boroxymonochlorid — Bortrioxyd — Bortrichlorid

[1]) Siehe Erkl. 2112.

Erkl. 2112. Das Boroxymonochlorid wurde zuerst 1870 von *Gustavson* durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Bortrichlorid gewonnen. Es ist wegen seiner geringen Beständigkeit nicht eingehend untersucht worden.

---

2). Ueber das Boroxytrichlorid im allgemeinen.

Formel = $BOCl_3$. Molekulargewicht = 133,5.

Frage 819. Was ist von dem Boroxytrichlorid anzuführen?

Antwort. Das Boroxytrichlorid ($BOCl_3$) ist bisher immer nur als Nebenprodukt bei der Darstellung des Bortrichlorids durch Glühen von Borsäureanhydrid mit pulverisierter Holzkohle im Chlorstrome erhalten worden [1]). Die Bedingungen, unter welchen sich dasselbe bildet, sind bis jetzt aber noch nicht genau erforscht [2]).

Das Boroxytrichlorid stellt eine gelbgrüne Flüssigkeit dar. Beim Erwärmen zersetzt es sich vollständig in Chlor, Bortrichlorid und Bortrioxyd:

$$3BOCl_3 = 3Cl_2 + BCl_3 + B_2O_3$$

Boroxytrichlorid — Chlor — Bortrichlorid — Bortrioxyd

Mit Wasser vermischt [3]) zerfällt es allmählich in Orthoborsäure, Chlorwasserstoff und Chlor:

$$BOCl_3 + 2H_2O = B(OH)_3 + HCl + Cl_2$$

Boroxytrichlorid — Wasser — Borsäure — Chlorwasserstoff — Chlor

[1]) Siehe Erkl. 2113.
[2]) „ „ 2114.
[3]) „ „ 2115.

Erkl. 2113. Bei der Darstellung von Bortrichlorid aus Borsäureanhydrid, Holzkohle und Chlor ist das (zuweilen) gleichzeitig entstehende Boroxytrichlorid dem Bortrichlorid in den Vorlagen beigemengt. Da letzteres sich leicht verflüchtigen lässt, so gelingt es auch, das Oxychlorid zu isolieren.

Erkl. 2114. Nach *Councler* soll das Boroxytrichlorid vorwiegend dann entstehen, wenn dem Bortrioxyd zu wenig Kohle beigemengt ist und über das Gemisch ein lebhafter Chlorstrom geleitet wird.

Erkl. 2115. Die Zusammensetzung des Boroxytrichlorids wurde durch sein Verhalten beim Erhitzen und gegen Wasser erkannt.

75). Ueber die chemischen Verbindungen der Borsäure mit Säuren.

Frage 820. Was ist über die Verbindbarkeit der Borsäure mit Säuren zu bemerken?

Antwort. Die Borsäure vermag sich
a). mit Fluorwasserstoffsäure,
b). mit Schwefelsäure und
c). mit Phosphorsäure
zu salzartigen Doppelverbindungen zu vereinigen.

---

a). Ueber die Verbindungen der Borsäure mit Fluorwasserstoffsäure, die sog. Fluorborsäuren im allgemeinen.

Frage 821. Was ist von den Verbindungen der Borsäure mit Fluorwasserstoffsäure erwähnenswert?

Antwort. Es existieren drei Verbindungen der Borsäure mit Fluorwasserstoffsäure, nämlich die sog. Fluorborsäuren:

1). $HBO_2 + 3HFl$,
2). $H_4B_2O_7 + 3HFl$,
3). $H_4B_2O_9 + 2HFl$.

1). Die Fluorborsäure von der Formel ($HBO_2 + 3HFl$) entsteht:

a). bei der Destillation von mit Fluorbor vollkommen gesättigtem Wasser:

$$\underset{\text{Fluorbor}}{BFl_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Fluorborsäure}}{HBO_2 + 3HFl}$$

b). bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Metaborsäure durch direkte Addition, und

c). bei der Destillation eines geschmolzenen Gemenges von 8½ Teilen kristallisiertem Borax und 10 Teilen Flussspat mit 17 Teilen konzentrierter Schwefelsäure[1]).

Sie bildet eine dicke Flüssigkeit, welche in ihrem Aussehen und in ihren Eigenschaften vielfach der konzentrierten Schwefelsäure entspricht, indem sie wie diese, organische Substanzen verkohlt, Alkohol in Aether überführt u. s. w. Beim Erwärmen und starken Verdünnen mit Wasser zerfällt sie in Orthoborsäure und Borfluorwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Fluorborsäure}}{4(HBO_2 + 3HFl)} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Orthoborsäure}}{H_3BO_3} + \underset{\text{Borfluorwasserstoffsäure}}{3HBFl_4} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

Erkl. 2116a. Wird das Gemisch von kristallisiertem Borax und Flussspat bei gelinder Hitze einige Zeit geschmolzen, so verliert der Borax circa 5 Molekule Kristallwasser:

$$\underset{\text{Kristallisierter Borax}}{Na_2B_4O_7 + 10H_2O} - \underset{\text{Wasser}}{5H_2O} = \underset{\text{Teilweise entwässerter Borax}}{Na_2B_4O_7 + 5H_2O}$$

Lässt man nun auf die erhaltene Schmelze Schwefelsäure wirken, so treten folgende Reaktionen ein:

$$\underset{\text{Teilweise entwässerter Borax}}{Na_2B_4O_7 + 5H_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Orthoborsäure}}{4H_3BO_3}$$

Die Orthoborsäure verliert bereits bei 100° 1 Molekul Wasser und geht in Metaborsäure über:

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{4H_3BO_3} = \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Metaborsäure}}{4HBO_2}$$

$$\underset{\text{Fluorcalcium (Flussspat)}}{6CaFl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6H_2SO_4} = \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{12HFl} + \underset{\text{Schwefelsaures Calcium}}{6CaSO_4}$$

$$\underset{\text{Metaborsäure}}{4HBO_2} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{12HFl} = \underset{\text{Fluorborsäure}}{4(HBO_2 + 3HFl)}$$

Der ganze Vorgang lässt sich daher wie folgt in einer einzigen Gleichung zusammenfassen:

$$\underset{\text{Schmelze aus Flussspat und teilweise entwässertem Borax}}{6CaFl_2 + Na_2B_4O_7 + 5H_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{7H_2SO_4} =$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Calcium}}{6CaSO_4} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Fluorborsäure}}{4(HBO_2 + 3HFl)} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

(Siehe Erkl. 2116b.)

[1]) Siehe Erkl. 2116a.

Mit Basen bildet sie Salze, z. B. $NaBO_2 + 3NaFl + \frac{1}{2}H_2O$. Dieselben sind aber wegen ihrer überaus grossen Unbeständigkeit nicht näher untersucht.

2). Die Fluorborsäure von der Formel ($H_4B_2O_7 + 3HFl$) wird in geringer Menge bei der Einwirkung von Borfluorid auf flüssiges Amylen erhalten. Sie bildet eine klare, gelbe, bei 160° siedende Flüssigkeit und zersetzt sich mit Wasser unter Ausscheidung von Borsäure.

3). Die Fluorborsäure von der Formel [$H_4B_2O_9 + 2HFl$][1]) wird bei der Einwirkung von Fluorbor auf Anethol als wasserhelle, an der Luft stark riechende Flüssigkeit gewonnen, welche bei 130° siedet und sich ebenfalls mit Wasser zersetzt[2]).

[1]) Siehe Erkl. 2117.
[2]) „ „ 2118.

Erkl. 2116b Die Fluorborsäure von der Formel = $HBO_2 + 3HFl$ ist 1810 von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckt und von *Berzelius* 1842 eingehend studiert worden.

Erkl. 2117. Die den Formeln: $H_4B_2O_7$, 3HFl und $H_4B_2O_9$, 2HFl entsprechenden Fluorborsäuren sind erst in neuester Zeit durch *Fr. Landolph* dargestellt worden.

Erkl. 2118. Die Untersuchungen über die Fluorborsäuren sind noch nicht abgeschlossen. Von vielen Chemikern werden sie als Doppelverbindungen, als einfache Lösungen von Borsäure in Flusssäure betrachtet, weil z B. ihre Natriumsalze bereits beim Umkristallisieren aus Wasser in Natriumfluorid und Natriumborat zerfallen.

b). Ueber die Verbindung von Borsäure mit Schwefelsäure im allgemeinen.

Frage 822. Was ist über die Verbindung von Borsäure mit Schwefelsäure zu bemerken?

Antwort. Die Verbindung von Borsäure mit Schwefelsäure $(BO)HSO_4 + SO_3$ entsteht beim Versetzen einer Lösung von Borsäure in Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid in Form blätteriger Kristalle, denen die Zusammensetzung $(BO)HSO_4 + SO_3$ zukommt. Beim Erhitzen gibt sie leicht Schwefelsäureanhydrid ab[1]).

[1]) Siehe Erkl. 2119.

Erkl. 2119. Auf Grund der Eigenschaft, beim Erhitzen leicht Schwefelsäureanhydrid abzugeben, erscheint es wahrscheinlich, dass die Borschwefelsäure folgende Konstitutionsformel:

```
    O(BO)
SO2
    >O
SO2
    OH
```

besitzt, wonach sie als ein Derivat der Pyroschwefelsäure, und zwar als eine Monoborylpyroschwefelsäure, aufzufassen ist.

c). Ueber die Verbindung der Borsäure mit Phosphorsäure im allgemeinen.

Frage 823. Was ist von der Borphosphorsäure hervorzuheben?

Antwort. Die Borphosphorsäure (BPO_4) entsteht[1]):

1). beim Vermischen reiner konzentrierter Phosphorsäure mit kristallisierter Borsäure:

[1]) Siehe Erkl. 2120.

Erkl. 2120. Die Gewinnung der Borphosphorsäure aus Phosphorsäure und Borsäure hat *A. Vogel* und die aus Bortrioxyd und Phosphorsäureanhydrid *Gustavson* angegeben.

$$H_3PO_4 + B(OH)_3 = BPO_4 + 3H_2O$$

Phosphorsäure — Borsäure — Borphosphorsäure — Wasser

2). beim Glühen von Bortrioxyd mit Phosphorsäureanhydrid:

$$B_2O_3 + P_2O_5 = 2BPO_4$$

Borsesquioxyd — Phosphorsäureanhydrid — Borphosphorsäure

Die Borphosphorsäure stellt eine weisse, erdige Masse dar, welche selbst vor dem Gebläse nicht schmilzt, von siedendem Wasser nicht angegriffen wird und selbst gegen konzentrierte Säuren sich völlig indifferent verhält. Nur von Alkalien wird sie bei Siedehitze aufgelöst, indem sie wahrscheinlich in Phosphorsäure und Borsäure, resp. deren Kaliumsalze übergeführt wird:

$$BPO_4 + 3KOH = B(OH)_3 + K_3PO_4$$

Borphosphorsäure — Kaliumhydroxyd — Borsäure — Kaliumphosphat

---

76). Ueber die chemische Verbindung des Bors mit Schwefel.

Ueber das Bortrisulfid oder Schwefelbor im allgemeinen.

Formel = B_2S_3. Molekulargewicht = 118.

Frage 824. Was ist von dem Bortrisulfid bemerkenswert?

Antwort. Wird Bor im Schwefeldampf bis zur Weissglut erhitzt [1]), so verbrennt es mit rotem Licht zu Bortrisulfid:

$$2B_2 + 3S_2 = 2B_2S_3$$

Bor — Schwefel — Bortrisulfid

Wird amorphes Bor im Schwefelwasserstoffstrome gelinde geglüht, so nimmt es Schwefel auf und Wasserstoff wird frei:

$$B_2 + 3H_2S = B_2S_3 + 3H_2$$

Bor — Schwefelwasserstoff — Bortrisulfid — Wasserstoff

Leichter lässt sich aber das Bortrisulfid durch lebhaftes Glühen eines Gemisches von Borsäureanhydrid und Holzkohlenpulver in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre erhalten [2]):

[1]) Siehe Erkl. 2121.
[2]) „ „ 2122a.

Erkl. 2121. *Berzelius* erhielt das Schwefelbor durch Erhitzen von Bor im Schwefeldampfe bei Weissglut, während *Wöhler* und *Deville* das Sulfid durch schwächeres Erhitzen von amorphem Bor in einem Strome trocknen Schwefelwasserstoffs darstellten.

Erkl. 2122a. Um Bortrisulfid aus Borsäureanhydrid, Holzkohle und Schwefelkohlenstoff zu gewinnen, formt man aus gepulvertem Bortrioxyd, dem man Oel und Russ zugesetzt hat, Kugeln, welche in eine horizontal gestellte Porzellanröhre gefüllt und im Schwefelkohlenstoffdampf zum lebhaften Glühen erhitzt werden. Das entstandene Schwefelbor wird mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen fortgerissen und bedeckt in den Vorlagen den durch Kältemischungen gleichfalls kondensierten überschüssigen Schwefelkohlenstoff.

$$2B_2O_3 + C_3 + 3CS_2 = 2B_2S_3 + 6CO$$

Bortrioxyd, Kohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Bortrisulfid, Kohlenmonoxyd

Das Bortrisulfid[1]) bildet ein grauweisses Pulver von stechendem, chlorähnlichem Geruche. Es wird durch Wasser und selbst schon durch die geringsten Spuren Feuchtigkeit in Borsäure bezw. Bortrioxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt:

$$B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S$$

Bortrisulfid, Wasser, Borsäure, Schwefelwasserstoff

$$B_2S_3 + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2S$$

Bortrisulfid, Wasser, Bortrioxyd, Schwefelwasserstoff

Erkl. 2122b. Das Bortrisulfid (B_2S_3) führt auch noch die Namen: Borsulfid, Borsupersulfid und Bortersulfid.

[1]) Siehe Erkl. 2122b.

---

77). Ueber die chemische Verbindung des Bors mit Stickstoff.

Frage 825. Welche Verbindungen des Bors mit Stickstoff sind bekannt?

Antwort. Bis jetzt ist nur eine Verbindung von Bor mit Stickstoff bekannt, nämlich:

Borstickstoff = BN

(siehe Erkl. 2123a).

Erkl. 2123a. Der Borstickstoff wird auch noch: Aethogen, Bornitrid und Stickstoffbor genannt.

Ueber den Borstickstoff im allgemeinen.

Formel = BN. Molekulargewicht = 25.

Frage 826. Wie kann der Borstickstoff dargestellt werden?

Antwort. Der Borstickstoff (BN) bildet sich in vielen Fällen aus Borsäure, Bortrioxyd oder Borax beim Zusammenschmelzen mit stickstoffhaltigen anorganischen oder organischen Verbindungen[1]).

Am leichtesten wird indessen der Borstickstoff gewonnen:

1). indem man amorphes Bor in einem Strome von trockenem Ammoniakgas zum gelinden Glühen erhitzt, wobei das Bor unter Feuererscheinung zu hellgrauem Borstickstoff verbrennt[2]):

$$B_2 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2$$

Bor, Ammoniak, Borstickstoff, Wasserstoff

Erkl. 2123b. Der Borstickstoff ist 1843 von *Balmain* durch Glühen von 7 Teilen wasserfreier Borsäure und 9 Teilen einer organischen Stickstoffverbindung (Mellan = $C_6H_9N_{11}$) erhalten. *Wöhler* stellte ihn später auf einfacherem Wege dar, nämlich durch Glühen von Borax mit Chlorammonium (Salmiak):

$$Na_2B_4O_7 + 4NH_4Cl = 4BN + 2NaCl + 2HCl + 7H_2O$$

Borax, Chlorammonium, Borstickstoff, Chlornatrium, Chlorwasserstoff, Wasser

Erkl. 2124. Amorphes Bor vereinigt sich in der Glühhitze direkt mit Stickstoffgas:

$$B_2 + N_2 = 2BN$$

Bor, Stickstoff, Borstickstoff

[1]) Siehe Erkl. 2123b.
[2]) „ Erkl. 2124.

Beim Verbrennen des Bors in atmosphärischer Luft entstehen daher neben Bortrioxyd stets auch geringe Mengen von Borstickstoff (siehe Antw. der Frage 796).

2). beim Glühen eines Gemenges von 4 Teilen Borsäureanhydrid und 1 Teil pulverisierter Holzkohle in einer Porzellanröhre, durch welche sorgfältig getrocknetes Stickstoffgas geleitet wird:

$$B_2O_3 + C_3 + N_2 = 2BN + 3CO$$

Borsäure-anhydrid	Kohle	Stickstoff	Borstickstoff	Kohlenoxyd

Frage 827. Welche Eigenschaften besitzt hauptsächlich der Borstickstoff?

Antwort. Der Borstickstoff (BN) ist ein weisses, leichtes, zuweilen kristallisiertes Pulver, welches sich talkartig anfühlen lässt. Im Rande einer Flamme erhitzt, leuchtet er mit grünlich weissem Licht. Er ist äusserst schwer schmelzbar und vor allem durch seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien charakterisiert [1]). Beim Glühen im Wasserstoffstrome bleibt der Borstickstoff unverändert und gegen konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Alkalilösung verhält er sich völlig indifferent [2]). Erst beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird er zersetzt, indem er reichlich Ammoniak entwickelt, und beim Glühen im Wasserdampfstrome verwandelt sich derselbe vollständig in Ammoniak und Borsäure, bezw. borsaures Salz [3]).

Wird Borstickstoff mit leicht reduzierbaren Metalloxyden geglüht, so geben letztere ihren Sauerstoff an Stickstoff ab unter Bildung von Stickstoffdioxyd oder Salpetrigsäuredämpfen:

$$BN + Ag_2O = B + Ag_2 + NO$$

Borstickstoff	Silberoxyd	Bor	Silber	Stickstoffdioxyd

$$2BN + 3Ag_2O = B_2 + 3Ag_2 + N_2O_3$$

Borstickstoff	Silberoxyd	Bor	Silber	Salpetrigsäureanhydrid

Beim Glühen mit gleichmolekularen Mengen reiner Pottasche geht der Borstickstoff in ein Gemisch von borsaurem und cyansaurem Kalium über:

$$BN + K_2CO_3 = KBO_2 + CNOK$$

Borstickstoff	Kaliumcarbonat	Kaliummetaborat	Cyansaures Kalium

[1]) Siehe Erkl. 2125.
[2]) „ „ 2126a.
[3]) „ „ 2126b.

Erkl. 2125. Der nach den erwähnten Methoden gewonnene Borstickstoff ist nicht absolut rein. Der Gehalt an Bor und Stickstoff betrug — die höchstgefundenen Werte angenommen — 42,66 % bezw. 51,36 %, so dass dem Borstickstoff ein anderer Bestandteil bis zu 6 % beigemengt sein muss. Weil man bewiesen, dass der Borstickstoff frei von Chlor und Natrium war, welche ja leicht von den Ausgangsmaterialien her demselben beigemengt sein konnten, glaubt man annehmen zu müssen, dass dieser bis zu 6 % betragende Bestandteil Sauerstoff sei.

Erkl. 2126a. Von Fluorwasserstoffsäure wird der Borstickstoff zu Ammoniumborfluorid gelöst:

$$BN + 4HFl = (NH_4)BFl_4$$

Borstickstoff	Fluorwasserstoffsäure	Ammoniumborfluorid

Erkl. 2126b. Wird Borstickstoff in einer Wasserdampfatmosphäre zum Glühen erhitzt, so setzt er sich nach folgender Gleichung um:

$$BN + 3H_2O = B(OH)_3 + NH_3$$

Borstickstoff	Wasser	Borsäure	Ammoniak

In derselben Weise verläuft auch die durch schmelzendes Kaliumhydroxyd hervorgerufene Umsetzung:

$$BN + 3KOH = NH_3 + K_3BO_3$$

Borstickstoff	Kaliumhydroxyd	Ammoniak	Orthoborsaures Kalium

Q. Ueber das Silicium.

Symbol = Si. Atomgewicht = 28. (Vierwertig.)

1). Ueber das Vorkommen des Siliciums im allgemeinen.

Frage 828. Was ist über das Vorkommen des Siliciums in der Natur anzuführen?

Antwort. Das Silicium [1]) [Si] oder der Kiesel ist nach dem Sauerstoff das verbreitetste Element; es kommt nie in freiem Zustande vor, sondern stets mit Sauerstoff verbunden. Als einfaches Oxyd (SiO_2) [kristallisiert als Quarz, Bergkristall etc., amorph als Opal] und in Form von Salzen [2]) dieses Anhydrids resp. der von letzterem ableitbaren Polykieselsäuren nimmt es an dem Aufbau unzähliger Mineralien, sowie aller unserer kristallinischen Gesteine teil und besitzt aus diesem Grunde grosse Wichtigkeit.

Erkl. 2127. Der Name „Silicium" rührt von silex = Kieselstein her; auf letzteren ist auch die zweite Bezeichnung dieses Elements „Kiesel" zurückzuführen.

Erkl. 2128. Die Salze der verschiedenen Kieselsäuren bezeichnet man mit dem gemeinsamen Namen „Silikate".

[1]) Siehe Erkl. 2127.
[2]) „ „ 2128.

2). Ueber die Darstellung des Siliciums im allgemeinen.

Frage 829. Wie kann das Silicium dargestellt werden?

Antwort. In weniger reinem und amorphem Zustande erhielt *Berzelius* zuerst das Silicium [1]):

1). beim Erhitzen von Kieselerde mit einem aus Kohlenpulver, Eisen und Kupfer bestehenden Gemische:

$$2SiO_2 + Cu + Fe + C_2 = Si_2 + CuO + FeO + 2CO$$

$2SiO_2$	Cu	Fe	C_2	Si_2	CuO	FeO	$2CO$
Kieselerde (Siliciumdioxyd)	Kupfer	Eisen	Kohlenstoff	Silicium	Kupferoxyd	Eisenoxyd	Kohlenoxyd

und in reiner, amorpher Form:

2). durch Zersetzung von Kieselfluorkalium mit Kalium bei hoher Temperatur:

$$K_2SiFl_6 + 2K_2 = 6KFl + Si$$

K_2SiFl_6	$2K_2$	$6KFl$	Si
Kieselfluorkalium	Kalium	Fluorkalium	Silicium

sowie:

3). beim Verbrennen von Kalium in einer Atmosphäre von Chlor- oder Fluorsilicium [2]):

Erkl. 2129. Dem von *Berzelius* als braunes, amorphes Pulver erhaltenen Siliciumpräparate waren jedoch nicht unerhebliche Mengen Kupfer und Eisen beigemengt.

Erkl. 2130. Das nach Methode 3). erhaltene Silicium bildet ein braunes, amorphes Pulver, welches von kalter Fluorwasserstoffsäure unter Bildung von Fluorsilicium und Wasserstoffentwickelung gelöst, durch kochende, konzentrierte Kaliumlauge unter Freiwerden von Wasserstoff in kieselsaures Kalium übergeführt wird. Wird jenes „amorphe" Silicium behufs Zersetzung des beigemengten Siliciumwasserstoffs im Platintiegel anhaltend geglüht, so nimmt es eine dunklere Farbe an und verliert die oben angegebenen zwei Eigenschaften: Löslichkeit in Flusssäure und Verbrennbarkeit an der Luft. *Berzelius* nahm daher für das Silicium zwei allotrope Formen an und bezeichnete die letztere Modifikation als sog. „geglühte" im Gegensatz zur „amorphen". *Wöhler* erhielt durch schwaches Glühen äquivalenter Mengen Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium unter Zusatz von Kochsalz ein Silicium, welches durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure von beigemengtem Siliciumdioxyd befreit, sich mit dem „geglühten" identisch erwies. Nach demselben wird diese Modifikation, welche man später als „kristallisierte" oder „graphitartige" bezeichnete,

[1]) Siehe Erkl. 2129.
[2]) „ „ 2130.

leicht auf folgendem Wege gewonnen: Bei der Schmelztemperatur des Silbers schmilzt man in einem Tiegel Aluminium mit dem 20—40fachen Gewichte Kieselfluorkalium oder -natrium:

$$3\,K_2SiFl_6 + 2\,Al_2 = 3\,Si + 6\,KFl + 4\,AlFl_3$$

Kieselfluorkalium, Aluminium, Silicium, Fluorkalium, Aluminiumfluorid

Die etwa 1/4 Stunde im Fluss erhaltene Schmelze bildet nach dem Erkalten einen dunkeln, von einer graugefärbten Schlacke umgebenen Regulus. Letzterer besteht aus einer Verbindung von Aluminium mit Silicium, die ausserdem freies Silicium gelöst enthält. Kocht man die Schmelze mit konzentrierter Salzsäure aus, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, und behandelt man den ungelöst gebliebenen Rückstand in einem Platingefäss mit Fluorwasserstoffsäure, zur Entfernung der etwa nebenher entstandenen Kieselsäure, so hinterbleibt „graphitartiges" Silicium.

Erkl. 2131. Eine hinsichtlich der Kristallform von dem obigen „graphitartigen Silicium" äusserlich verschiedene Modifikation lässt sich in der Weise gewinnen, dass in einen hessischen, zur Rotglut erhitzten Tiegel ein gut getrocknetes Gemisch von 3 Teilen Kieselfluorkalium und 1 Teil gekörntem, reinem Zink nebst 1 Teil in dünne Scheiben zerschnittenem, metallischem Natrium eingetragen wird. Die Masse wird einige Zeit in ruhigem Schmelzen erhalten, wobei nur darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht den Verdampfungspunkt des Zinks erreicht. Der auf diese Weise erhaltene Regulus besteht zum grossen Teile aus Zink, welches das nach der Gleichung:

$$K_2SiFl_6 + 2\,Na_2 = Si + 2\,KFl + 4\,NaFl$$

Kieselfluorkalium, Natrium, Silicium, Fluorkalium, Fluornatrium

entstandene Silicium bei der Glühtemperatur gelöst, beim Erkalten aber in nadelförmigen Kristallen wieder ausgeschieden hat. Um letztere zu isolieren, behandelt man die gesamte Schmelze mit Salzsäure, von welcher das Zink und die Haloidsalze gelöst werden, so dass im Rückstande nur das Silicium in charakteristischen Kristallnadeln hinterbleibt. Ebenfalls nadelförmiges Silicium kann durch Einwirkung von Aluminium auf Chlorsilicium gemäss der Gleichung:

$$2\,Al_2 + 3\,SiCl_4 = 4\,AlCl_3 + 3\,Si$$

Aluminium, Chlorsilicium, Aluminiumchlorid, Silicium

erhalten werden.

Ferner lässt sich Silicium in nadligen Kristallen auch durch Ueberleiten von gasförmigem Chlorsilicium über zum schwachen Glühen erhitztes amorphes Silicium gewinnen, eine Reaktion, welche so zu erklären ist, dass durch die Einwirkung der beiden Reagentien aufeinander zunächst ein flüchtiges, niedrigeres Siliciumchlorür entsteht, welches aber leicht das Chlor wieder abgibt, so dass nun Silicium in kristallisierter Form zur Ausscheidung gelangt.

$$SiCl_4 + 2\,K_2 = Si + 4\,KCl$$

Chlorsilicium (Siliciumtetrachlorid), Kalium, Silicium, Chlorkalium

Am einfachsten und billigsten wird aber, wie folgendes Experiment bestätigt, nach dem von *L. Gattermann* in Gemeinschaft mit *Harris* und *Maisch* ausgearbeiteten Verfahren kristallisiertes Silicium:

4). aus gewöhnlichem trockenen Quarzsande mittels des käuflichen Magnesiumpulvers dargestellt[1]):

$$SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2\,MgO$$

Siliciumdioxyd (Sand), Magnesium, Silicium, Magnesiumoxyd

Experiment 328. Man fülle ein Gemisch von 40 Teilen gut getrocknetem, möglichst feinem Quarzsand und 10 Teilen Magnesiumpulver in ein dickwandiges Reagensrohr, erhitze dasselbe, nachdem es in einer mässig starken Gebläseflamme angewärmt ist, an seinem unteren Teile mit der Stichflamme, bis an dieser Stelle die Reduktion, welche unter Erglühen stattfindet, beendet ist. Unter stetigem Drehen des Reagenscylinders setze man dieses Erhitzen — allmählich weiter gehend — so lange fort, bis die gesamte Magnesiummenge aufgebraucht ist. Man erhält dann eine grauschwarze, nicht geschmolzene und daher nach dem Zerschlagen des Reagensrohres von den Glasscherben leicht zu trennende Masse. Aus letzterer gewinnt man nun reines Silicium, indem man das Reaktionsprodukt mit fein granuliertem, metallischem Zink gemengt in einen Thontiegel bringt, welchen man bedeckt und mit Lehm verschmiert, in mässigem Kohlenfeuer (nicht über den Siedepunkt des Zinks) erhitzt. Behandelt man dann nach dem Erkalten den Tiegelinhalt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so hinterbleibt das kristallisierte Silicium in Form prächtiger, stahlblauer Nadeln.

[1]) Siehe Erkl. 2131.

3). Ueber die Eigenschaften des Siliciums im allgemeinen.

Frage 830. Durch welche Eigenschaften ist das Silicium hauptsächlich charakterisiert?

Antwort. Das Silicium (Si) tritt in zwei wesentlich von einander verschiedenen Modifikationen auf, nämlich als „amorphes“ und als „kristallisiertes“, von denen das letztere wieder in zwei, hinsichtlich der Kristallisation von einander abweichenden Formen, als „graphit-“ und „nadelartige“, existiert.

Das „amorphe Silicium“ bildet ein braunes Pulver, welches die Elektricität nicht leitet und beim Erhitzen an der Luft leicht in Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid = SiO_2 übergeführt wird. Von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, selbst von Königswasser wird dasselbe nicht im geringsten verändert, durch Fluorwasserstoffsäure, sowie heisse Kalium- oder Natriumlauge aber leicht gelöst [1]).

Wird das amorphe Silicium unter Luftabschluss erhitzt, so nimmt es kristallisierte Form an, verliert damit aber die Eigenschaft, beim Erhitzen an der Luft zu verbrennen.

Das „graphitartige“, in sehr harten, undurchsichtigen Kristallblättchen kristallisierende Silicium gleicht in seinem Aussehen völlig dem Graphit, ist wie dieser ein guter Leiter der Elektricität, besitzt nur neben stärkerem Metallglanz eine etwas hellere (bleigraue) Farbe. Sein Pulver ist von dunkelbrauner Farbe [2]).

Das „nadelförmige“ Silicium [3]) setzt sich aus schwarzen, metallglänzenden, sehr harten Oktaëdern zusammen und besitzt alle Eigenschaften des graphitartigen.

Wie das graphitartige Silicium, verbrennt auch das nadelförmige nicht an der Luft, selbst nicht bei Weissglut im Sauerstoffstrom, wird aber durch heisse Kalium- oder Natriumlauge gelöst [4]).

Von schmelzendem, saurem, schwefelsaurem Alkali, sowie von Salpeter wird

[1]) Siehe Erkl. 2132.
[2]) „ „ 2133.
[3]) „ „ 2134.
[4]) „ „ 2135.

Erkl. 2132. Die Lösung des „amorphen Siliciums“ durch Fluorwasserstoffsäure oder Kalium- und Natriumhydroxyd erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Silicium}}{Si} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{4HFl} = \underset{\text{Fluorsilicium}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H_2}$$

$$\underset{\text{Silicium}}{Si} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4KOH} = \underset{\text{Kieselsaures Kalium}}{K_4SiO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H_2}$$

Erkl. 2133. Die Siliciumblättchen der „graphitartigen“ Modifikation sind von solcher Härte, dass sie Glas zu ritzen und selbst in gepulvertem Zustande letzteres matt zu reiben vermögen.

Erkl. 2134. Nach *W. Millers* kristallographischen Untersuchungen stellen die einzelnen Blättchen des graphitartigen Siliciums ebenfalls Oktaëder dar, welche jedoch durch Vorwalten zweier Parallelflächen den scheinbaren Habitus von Blättchen besitzen. Demnach würde das kristallisierte Silicium nur in einer Grundform, und zwar in der oktaëdrischen, existieren.

Erkl. 2135. Auffälligerweise werden aber beide Graphitmodifikationen des Siliciums von Kohlensäuredioxyd resp. kohlensauren Alkalien bei Weissglut zu Siliciumdioxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Silicium}}{Si} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2CO_2} = \underset{\text{Siliciumdioxyd}}{SiO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2CO}$$

oxydiert.

das kristallisierte Silicium nicht angegriffen, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht die Höhe erreicht, bei welcher die genannten Reagentien sich unter Bildung von Alkali zersetzen, welch letzteres natürlich alsdann das Silicium zu lösen vermag.

Sowohl das amorphe wie auch kristallisierte Silicium verbrennen im Chlorgas zu Siliciumtetrachlorid und im Schwefeldampfe zu Schwefelsilicium [1]).

Aehnlich wie das Bor verbindet sich auch bei höherer Temperatur das Silicium mit Stickstoff zu Stickstoffsilicium [2]).

Bei überaus starkem Erhitzen schmilzt das Silicium zu einer spröden, grauen, metallglänzenden Masse. Lässt man den elektrischen Funken zwischen Kohlenspitzen durch eine Atmosphäre von Chlorsilicium schlagen, so entsteht eine russende Flamme, an deren äusserem glänzenden Rande fein verteiltes Silicium glüht, welches ein intensives, violettes Licht ausstrahlt.

[1]) Siehe die Erkl. 2136 und 2137.
[2]) „ „ Erkl. 2138.

Erkl. 2136. Das Silicium vermag, ähnlich dem Arsen, Antimon, Bor etc. sich mit den Halogenen (h) zu Verbindungen zu vereinigen, welche wegen der Vierwertigkeit des Siliciums den allgemeinen Formeln:

$$Si h_4 \quad \text{resp.} \quad Si_2 h_6$$

Siliciumtetrahalogen — Siliciumtri- oder hexahalogen

entsprechen.

Erkl. 2137. Die Bildung von Siliciumtetrachlorid und Schwefelsilicium beim Verbrennen von Silicium in Chlorgas bezw. Schwefeldampf erfolgt entsprechend den Gleichungen:

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

Silicium — Chlor — Siliciumtetrachlorid

$$Si + S_2 = SiS_2$$

Silicium — Schwefel — Schwefelsilicium

Erkl. 2138. Die Bildung von Stickstoffsilicium erfolgt unter bestimmten Verhältnissen entsprechend der Gleichung:

$$2Si_2 + 3N_2 = 2Si_2N_3$$

Silicium — Stickstoff — Stickstoffsilicium

4). Ueber die Verwertung des Siliciums im allgemeinen.

Frage 831. Was ist über die Verwertung des Siliciums zu bemerken?

Antwort. Das Silicium (Si) konnte bisher, besonders seiner Kostspieligkeit halber, eine praktische Nutzanwendung nicht finden [1]). Da nun aber in neuester Zeit Mittel und Wege gefunden sind, das Silicium leichter und billiger zu gewinnen, so wird es auch in der Folge nicht an Versuchen fehlen, dasselbe, vielleicht schon seiner erheblichen Härte halber, der Technik nutzbar zu machen.

[1]) Siehe Erkl. 2139.

Erkl. 2139. Die bisherigen Methoden zur Darstellung des Siliciums sind äusserst zeitraubend, wegen der Anwendung von Natrium bei höheren Temperaturen nicht ungefährlich und unter Berücksichtigung des teuern Ausgangsmaterials, wie Kieselfluorkalium oder -natrium, ziemlich kostspielig; dabei ist in fast allen Fällen die Ausbeute eine sehr geringe.

5). Ueber die Entdeckung des Siliciums im allgemeinen.

Frage 832. Was ist in geschichtlicher Beziehung von der Entdeckung des Siliciums anzuführen?

Antwort. Nachdem im Jahre 1808 die wichtige Entdeckung gemacht worden

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

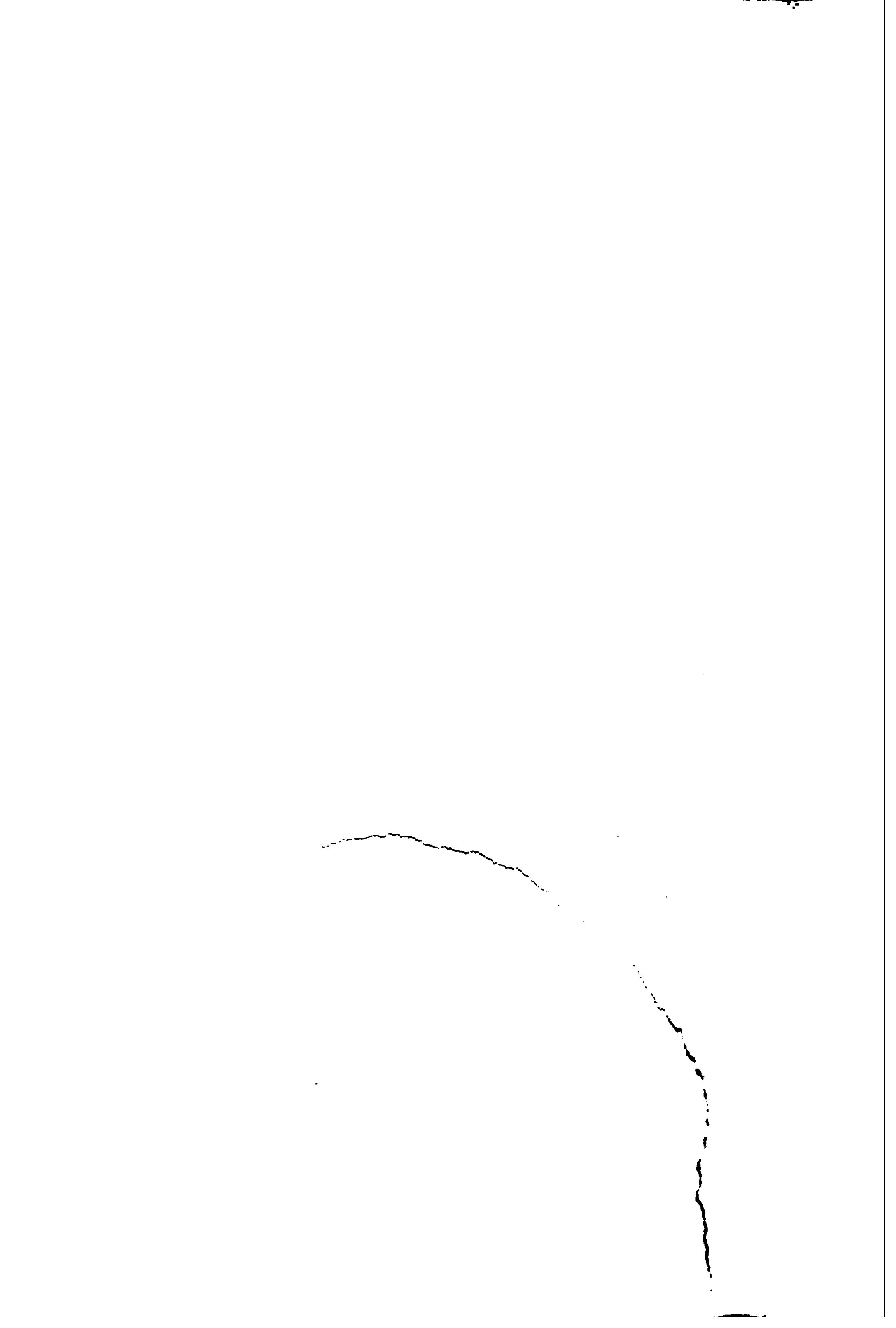
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

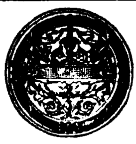
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



676. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 668. — Seite 785—800 Mit 2 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 668. — Seite 785—800. Mit 2 Figuren.

Inhalt:

Ueber die chem. Verbind. des Siliciums mit Wasserstoff. — Ueber den Siliciumwasserstoff. — Ueber die chem. Verbind. des Siliciums mit den Halogenen, die sog. Siliciumhaloide. — Ueber die Chlorverbind. des Siliciums. — Ueber das Siliciumtetrachlorid. — Ueber das Siliciumtri- oder -hexachlorid. — Ueber das Siliciumchloroform. — Ueber die Bromverbind. des Siliciums. — Ueber das Siliciumtetrabromid. — Ueber das Siliciumtri- oder -hexabromid. — Ueber das Siliciumbromoform. — Ueber die Jodverbind. des Siliciums. — Ueber das Siliciumtetrajodid oder Jodsilicium. — Ueber das Siliciumtri- oder -hexajodid. — Ueber das Siliciumjodoform. — Ueber die Fluorverbind. des Siliciums. — Ueber das Siliciumtetrafluorid. — Ueber den Siliciumfluorwasserstoff oder die Kieselfluorwasserstoffsäure.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der **wichtigsten** und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit vielen **Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die **Lösung** jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle** Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. Die Verlagshandlung.

war, dass die sog. Erden nichts anderes als Verbindungen von Sauerstoff mit Metall seien, versuchten zahlreiche Chemiker diese Zusammensetzung auch für die Kieselerde, das Kieselsäureanhydrid nach neuerer Bezeichnung, nachzuweisen. Wenngleich die ersten in dieser Richtung unternommenen Versuche auch erfolglos blieben, so führten sie doch immerhin zu der Erkenntnis, dass die Kieselerde — im Gegensatz zu den anderen Erden — saure Eigenschaften besitzt und als schwache Säure mit Basen Salze zu bilden vermag.

Erst im Jahre 1828 gelang es *Berzelius*, aus der Kieselerde das darin mit Sauerstoff verbundene Element, das Silicium (von silex = Kieselstein), abzuscheiden. Bald darauf erkannte *Deville*, dass dasselbe auch in kristallisierter Form existiere.

78). Ueber die chemische Verbindung des Siliciums mit Wasserstoff.

Frage 833. Was ist über die Verbindbarkeit des Siliciums mit Wasserstoff anzuführen?

Antwort. Silicium und Wasserstoff lassen sich nur indirekt und zwar nur in einem Verhältnisse zu:

Siliciumwasserstoff = SiH_4

vereinigen [1]).

[1]) Siehe Erkl. 2140.

Erkl. 2140. Der Siliciumwasserstoff führt auch noch die Namen: „Hydriumsilicür“ und „Kieselwasserstoff“.

Ueber den Siliciumwasserstoff im allgemeinen.

Formel = SiH_4. Molekulargewicht = 32.

Frage 834. Was ist über die Bildung des Siliciumwasserstoffs zu erwähnen?

Antwort. Durch beigemengten Wasserstoff verunreinigtes Siliciumwasserstoffgas entsteht beim Auflösen einer Legierung von Silicium mit Magnesium [1]) in Chlorwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Siliciummagnesium}}{SiMg_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl} = \underset{\text{Siliciumwasserstoff}}{SiH_4} + \underset{\text{Chlormagnesium}}{2MgCl_2}$$

und ganz reiner, namentlich wasserstofffreier Siliciumwasserstoff beim Behan-

[1]) Siehe Erkl. 2141.

Erkl. 2141. Die Siliciummagnesiumlegierung wird durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Silicium mit 2 Teilen Magnesium erhalten.

Erkl. 2142. Die Verbindung $SiH(OC_2H_5)_3$, welche später in der „organischen Chemie" behandelt wird und die Bezeichnung Siliciumtriäthylat oder dreibasischer Siliciumameisensäureäther führt, entsteht aus Siliciumchloroform und absolutem Alkohol nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliciumchloroform}}{SiHCl_3} + \underset{\text{Alkohol}}{3C_2H_5.OH} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl} + \underset{\text{Siliciumtriäthylat}}{SiH(OC_2H_5)_3}$$

deln der Verbindung $SiH(OC_2H_5)_3$ = Siliciumtriäthylat[1]) mit metallischem Natrium, wobei dasselbe nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliciumtriäthylat}}{4SiH(OC_2H_5)_3} = \underset{\text{Siliciumwasserstoff}}{SiH_4} + \underset{\text{Siliciumtetraäthylat}}{3Si(OC_2H_5)_4}$$

in reinen Siliciumwasserstoff und sog. Siliciumtetraäthylat zerfällt.

[1]) Siehe Erkl. 2142.

Frage 835. Wie kann man die Entwickelung von Siliciumwasserstoff experimentell zeigen?

Antwort. Experiment 329. Man schüttet zu kleinen Stücken oder grobem Pulver zerstossene Siliciummagnesiumschmelze[1]) in eine weithalsige Flasche, verschliesst dieselbe mit einem doppelt durchbohrten Kork, in welchen eine enge Trichter- und eine etwas weite Gasleitungsröhre eingeführt sind, siehe Fig. 356. Hierauf giesst man solange ausgekochtes[2]) Wasser in die Trichterröhre, bis dasselbe durch die Gasleitungsröhre wieder ausfliesst und sperrt dann, nachdem

Figur 356.



man auf diese Weise alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt hat, die Oeffnung der Gasleitungsröhre ab, indem man dieselbe in einer mit ausgekochtem Wasser gefüllten Glaswanne eintauchen lässt.

Giesst man jetzt durch die bis zum Boden des Entwickelers reichende Trichterröhre allmählich etwas konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu der Siliciummagnesiumlegierung, so beginnt sofort eine ziemlich lebhafte Siliciumwasserstoffentwickelung[3]). Die austretenden Gasblasen entzünden sich, ähnlich wie Phosphorwasserstoff[4]), unter Verpuffung und Bildung weisser Rauchringe, sobald sie mit der Luft in Berührung kommen.

[1]) Siehe Erkl. 2143.
[2]) „ „ 2144.
[3]) Siehe Erkl. 2145a.
[4]) „ Experim. 320.

Erkl. 2143. Zur Darstellung von Siliciumwasserstoff verwandte man bislang die in Erkl. 2144 erwähnte Legierung oder die siliciummagnesiumhaltige Schmelze, welche beim Glühen von wasserfreiem Chlormagnesium (40 T.), Siliciumfluornatrium (35 T.) und metallischem, in Scheiben zerschnittenem Natrium (20 T.) unter Zusatz von ca. 10 T. Kochsalz, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlormagnesium}}{2MgCl_2} + \underset{\text{Kieselfluornatrium}}{SiFl_4Na_2} + \underset{\text{Natrium}}{3Na_2} = \underset{\text{Siliciummagnesium}}{SiMg_2} + \underset{\text{Fluornatrium}}{4NaFl} + \underset{\text{Chlornatrium}}{4NaCl}$$

erhalten wird. Nach einer neueren Angabe lässt sich ein weit reineres Siliciummagnesium durch Erhitzen von Quarzsand mit Magnesiumpulver nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliciumdioxyd}}{SiO_2} + \underset{\text{Magnesium}}{2Mg_2} = \underset{\text{Siliciummagnesium}}{SiMg_2} + \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{2MgO}$$

in genau der für die Darstellung von Silicium angegebenen Weise gewinnen. Man erhitzt das Gemisch von Siliciumdioxyd und Magnesiumpulver, welche in den obiger Gleichung entsprechenden Mengen verwandt werden, über der Bunsenflamme und erhält nach Beendigung der unter intensiver Lichterscheinung verlaufenden Reduktion ein bläuliches, nur zum Teil geschmolzenes Reaktionsprodukt, welches alle Eigenschaften des Siliciummagnesiums besitzt und zur Gewinnung von reinem Siliciumwasserstoff vorzüglich geeignet ist.

Erkl. 2144. Da sich nicht ganz reiner Siliciumwasserstoff bei Gegenwart von atmosphärischer Luft (Sauerstoff) entzündet, so muss dieselbe bei dem Experiment 329 zur Vermeidung einer Explosion durch ausgekochtes, d. i. luftfreies Wasser, aus dem Apparat verdrängt werden.

Erkl. 2145a. Der bei den Experimenten 329 und 330 gewonnene Siliciumwasserstoff enthält stets beträchtliche Mengen von Wasserstoff, welche ihre Bildung dem Umstande verdanken, dass die Verbindung von Silicium und Magnesium niemals eine genau der Formel entsprechende ist, sondern der erhaltenen Legierung stets unverbunden gebliebenes Silicium und Magnesium beigemengt sind; bei der Behandlung einer solchen Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure entsteht daher neben Siliciumwasserstoff infolge Gegenwart von freiem Magnesium auch Wasserstoff:

$$\underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Erkl. 2145b. Will man das Experiment 330 in grösserem Massstabe ausführen, so benutze man statt der Glasröhre einen stählernen Fingerhut, welchen man mit einem Drahtgriff versieht und mit gestossenem Glas oder Sand und Magnesiumpulver füllt.

Experiment 330. In einer unten zugeschmolzenen 4 bis 5 mm weiten und 5 bis 6 cm langen Glasröhre [1]) erhitze man einen ca. 2 cm langen und zusammengewickelten Streifen Magnesiumband zur lebhaften Rotglut. Das Magnesium reduziert dann einen Teil der das Glas bildenden Siliciumverbindungen und am Boden der Röhre entsteht in einigen Augenblicken ein etwa centimeterhoher Ueberzug von schwarzem Magnesiumsilikat. Bringt man nun in die fast erkaltete Röhre einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure, so entwickeln sich zahlreiche Siliciumwasserstoffblasen, welche, sobald sie an die Luft gelangen, sofort unter eigentümlichem Knistern und Verbreitung weisser Nebel verbrennen, wobei oft hübsche Strahlenkränze von glühendem Siliciumdioxyd wahrgenommen werden.

[1]) Siehe Erkl. 2145b.

Frage 836. Durch welche Eigenschaften charakterisiert sich hauptsächlich der Siliciumwasserstoff?

Antwort. Der „reine"[1]) Siliciumwasserstoff (SiH_4) bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches Gas, welches sich nur in sehr verdünntem Zustande (d. i. mit Luft vermischt) oder erst durch Erwärmen zur Entzündung bringen lässt, wobei es unter Abscheidung von amorphem Silicium verbrennt:

$$\underset{\text{Siliciumwasserstoff}}{SiH_4} + \underset{\text{Sauerstoff der Luft}}{O_2} = \underset{\text{Silicium}}{Si} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Von wässerigen Alkalien wird der Siliciumwasserstoff in kieselsaures Kalium und Wasserstoff übergeführt:

$$\underset{\text{Siliciumwasserstoff}}{SiH_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Kieselsaures Kalium}}{K_2SiO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H_2}$$

In einer Chloratmosphäre zur Entzündung gebracht, explodiert derselbe heftig, wobei chlorierte, nicht genau untersuchte Produkte desselben entstehen [2]). In den Lösungen gewisser Metallsalze, besonders denen des Kupfers, Silbers und Palladiums ruft der Siliciumwasserstoff charakteristische Fällungen hervor. Bringt man z. B. über Quecksilber aufgefangenen Siliciumwasserstoff mit Kupfer-

[1]) Siehe Erkl. 2146. [2]) Siehe Erkl. 2147.

Erkl. 2146. Zum Teil ganz andere Eigenschaften besitzt der unreine, d. i. mit Wasserstoff gemischte Siliciumwasserstoff, wie er beim Behandeln der siliciummagnesiumhaltigen Schmelze mit Salzsäure erhalten wird. Derselbe riecht unangenehm, entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt dabei unter starker Explosion zu Wasser und Kieselsäureanhydrid, welch letzteres alsdann ähnliche Nebelringe bildet, wie der durch geringe Mengen von flüssigem Phosphorwasserstoff verunreinigte, gasförmige Phosphorwasserstoff bei seiner Selbstentzündung an der atmosphärischen Luft (siehe Experiment 320).

Erkl. 2147. Die Verbrennung des Siliciumwasserstoffs im Chlorgas verläuft zum Teil entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliciumwasserstoff}}{SiH_4} + \underset{\text{Chlor}}{4Cl_2} = \underset{\text{Siliciumtetrachlorid}}{SiCl_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl}$$

Erkl. 2148. Das Auftreten eines selbstentzündlichen Gases, welches sich als ein Gemenge

von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas erwies, wurde zuerst von *Buff* und *Wöhler* beobachtet, als sie einen Aluminiumstab als positiven Pol einer starken galvanischen Batterie in Kochsalzlösung tauchten. Ebenso wurde dieses Gas bei der Behandlung siliciumhaltiger Metalle mit Chlorwasserstoffsäure beobachtet, bis *Martius* bemerkte, dass es besonders reichlich sich entwickelt, wenn die bei der Darstellung von Magnesium nach dem *Deville*schen Verfahren abfallende Schlacke mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird.

sulfatlösung zusammen, so überzieht sich dieselbe mit einer dunkeln Haut von Siliciumkupfer, dessen Entstehung der Gleichung:

SiH_4	$+ 2CuSO_4$	$= SiCu_2$	$+ 2H_2SO_4$
Silicium-wasser-stoff	Kupfer-sulfat	Silicium-kupfer	Schwefel-säure

entspricht. In Silberlösungen eingeleitet, reduziert er letztere zu Silber unter gleichzeitiger Bildung von Siliciumsilber, während aus Palladiumlösungen im gleichen Falle nur metallisches Palladium ausgeschieden wird [1]).

[1]) Siehe Erkl. 2148.

79). Ueber die chemischen Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen, die sog. Siliciumhaloide.

Frage 837. Was ist über die Verbindbarkeit des Siliciums mit den Halogenen im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 2149. Die wichtigsten Siliciumhaloide lassen sich auch in folgender Weise übersichtlich anordnen:

1).	$SiCl_4$ Silicium-tetrachlorid	$SiBr_4$ Silicium-tetrabromid	SiJ_4 Silicium-tetrajodid	$SiFl_4$ Silicium-tetrafluorid
2).	Si_2Cl_6 Siliciumtri- oder hexachlorid	Si_2Br_6 Siliciumtri- oder hexabromid	Si_2J_6 Siliciumtri- oder hexajodid	—
3).	$SiHCl_3$ Silicium-chloroform	$SiHBr_3$ Silicium-bromoform	$SiHJ_3$ Silicium-jodoform	—
4).	H_2SiFl_6 Kieselfluor-wasserstoffsäure	—	—	—

Erkl. 2150. Die Siliciumhydrürhaloide: Siliciumhydrürtrichlorür = $SiHCl_3$, Siliciumhydrürtribromür = $SiHBr_3$ und Siliciumhydrürtrijodür = $SiHJ_3$ nennt man gewöhnlich in Analogie zu dem Chloroform, der entsprechenden Kohlenstoffverbindung = $CHCl_3$, auch: Siliciumchloroform, Siliciumbromoform und Siliciumjodoform.

Antwort. Mit den Halogenen bildet das Silicium zwei Gruppen von Verbindungen, nämlich:

a). Siliciumtetrahaloide: $Si h_4$ und
b). Siliciumtri- oder Disiliciumhexahaloide: $Si_2 h_6$,

denen sich noch drei unter einander analoge Wasserstoffverbindungen, nämlich:

c). die Hydrürhaloide: $SiHh_3$

und mehrere Oxychlorüre anreihen, welche, wie die ersteren, sämtlich durch kaltes Wasser in Halogenwasserstoff und die entsprechenden Oxyde oder Hydrate des Siliciums zersetzt werden. Ausserdem vermag das Siliciumtetrafluorid sich noch:

d). mit 2 Molekulen Fluorwasserstoff zu sog. Kieselfluorwasserstoffsäure: H_2SiFl_6 zu vereinigen.

Von den Halogenverbindungen des Siliciums kommen daher folgende, als genauer bekannt, in betracht [1]):

a). Chlorverbindungen:

1). Siliciumtetrachlorid . . = $SiCl_4$
2). Siliciumtri- oder hexachlorid . . . . = Si_2Cl_6
3). Siliciumchloroform [2]) . . = $SiHCl_3$

[1]) Siehe Erkl. 2149. [2]) Siehe Erkl. 2150.

b). Bromverbindungen:

1). Siliciumtetrabromid . . = $SiBr_4$
2). Siliciumtri- oder hexabromid . . . . = Si_2Br_6
3). Siliciumbromoform . . = $SiHBr_3$

c). Jodverbindungen:

1). Siliciumtetrajodid . . . = SiJ_4
2). Siliciumtri- oder hexajodid . . . . = Si_2J_6
3). Siliciumjodoform . . . = $SiHJ_3$

d). Fluorverbindungen:

1). Siliciumtetrafluorid . . = $SiFl_4$
2). Kieselfluorwasserstoffsäure . . . . = H_2SiFl_6

(Siehe Erkl. 2151.)

Erkl. 2151. Die den Formeln: Si_2Fl_6 und $SiHFl_3$ entsprechenden Verbindungen sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

a). Ueber die Chlorverbindungen des Siliciums.

1). Ueber das Siliciumtetrachlorid im allgemeinen.

Formel = $SiCl_4$. Molekulargewicht = 170.

Frage 838. Wie gewinnt man Siliciumtetrachlorid?

Antwort. Das Siliciumtetrachlorid oder Chlorsilicium ($SiCl_4$) entsteht:

1). wenn amorphes oder kristallisiertes Silicium im Chlorstrome erhitzt wird:

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

Silicium Chlor Tetrachlorsilicium

2). beim Ueberleiten von Chlor über ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle [1]:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

Silicium-dioxyd Kohlen-stoff Chlor Silicium-tetrachlorid Kohlen-oxyd

3). wenn gasförmiges Bortrichlorid über stark erhitztes Siliciumdioxyd geleitet wird:

$$3SiO_2 + 4BCl_3 = 3SiCl_4 + 2B_2O_3$$

Silicium-dioxyd Bortri-chlorid Siliciumtetra-chlorid Bortri-oxyd

4). durch Einwirkung von Phosphorpentachloriddampf auf Kieselsäureanhydrid bei Rotglut:

$$4PCl_5 + 5SiO_2 = 5SiCl_4 + 2P_2O_5$$

Phosphor-penta-chlorid Silicium-dioxyd Silicium-tetrachlorid Phosphor-pentoxyd

[1]) Siehe Erkl. 2152.

Erkl. 2152. Die unter 2). angegebene Methode ist die gleiche, welche bei der Gewinnung des Bortrichlorids erläutert ist. Zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute ist es auch hier nötig, die Materialien völlig wasserfrei, in möglichst fein verteiltem Zustande und gut gemischt anzuwenden. Am besten eignet sich zu diesem Experiment die Kieselsäure (siehe diese), wie sie bei der Zersetzung der löslichen Kieselsäuresalze mit Säuren erhalten wird. Nachdem dieselbe durch schwaches Glühen von anhängendem Wasser befreit ist, wird sie mit dem gleichen Gewicht Kienruss vermischt und zu dem innigen Gemenge beider soviel Oel hinzugesetzt, dass ein knetbarer Teig entsteht. Aus letzterem formt man haselnussgrosse Kugeln, welche mit pulverisierter Holzkohle bestreut und hierauf in einem Tiegel ausgeglüht werden. Beim Erhitzen zersetzt sich das in den Kugeln enthaltene Oel, dessen Bestandteile: Kohlenstoff und Wasserstoff, unter teilweiser Abscheidung von Kohle zu Kohlendioxyd resp. Wasser oxydiert werden. Dadurch, dass diese gasförmigen Verbrennungsprodukte entweichen, bilden sich in den Kugeln Hohlräume und Kanäle, was für den weiteren Prozess insofern von Wichtigkeit ist, als das Chlor auf diese porösen Kugeln nunmehr weit besser einzuwirken vermag. Letztere kommen nach dem Erkalten in ein Porzellanrohr, welches in einem Kohlen- oder Verbrennungsofen (siehe Figur 41 und 333) zum Glühen erhitzt wird, während man einen Strom sorgfältig ge-

trockneten Chlors durch das Rohr leitet. Das entstandene Chlorsilicium sammelt sich in der mittels Kältemischung gut gekühlten Vorlage, als welche man am praktischsten eine Kugel- oder U-Röhre benutzt (siehe Erkl. 1448 und Figuren 316, 317 und 333).

Erkl. 2153. Man darf bei der Darstellung des Chlorsiliciums aus Siliciummagnesium nicht stärker als angegeben erhitzen, weil der Schmelze Magnesiumoxyd beigemengt ist und dieses bei höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$2MgO + 2Cl_2 = 2MgCl_2 + O_2$$

Magnesiumoxyd, Chlor, Chlormagnesium, Sauerstoff

in Chlormagnesium unter Abscheidung von Sauerstoff übergeführt wird. Letzterer würde aber weiter das Silicium zu Siliciumdioxyd oxydieren, wodurch die Ausbeute sich wesentlich verringern müsste.

5). und durch Ueberleiten von Chlor über schwach erhitztes Siliciummagnesium, wie es beim Glühen von Quarzsand mit Magnesiumpulver erhalten wird:

$$SiMg_2 + 4Cl_2 = SiCl_4 + 2MgCl_2$$

Siliciummagnesium, Chlor, Siliciumtetrachlorid, Chlormagnesium

Zur Darstellung des Siliciumtetrachlorids eignet sich aber am besten die unter 5). angegebene Methode; man füllt mit der pulverisierten Siliciummagnesiumschmelze, der also nur Magnesiumoxyd beigemengt ist, eine sog. Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase bis zur Hälfte ihres Querschnitts, erhitzt dieselbe auf einem Verbrennungsofen [1], so dass nur die Spitzen [2]) der Flammen die Röhre treffen, und leitet dann vollkommen getrocknetes Chlor hindurch. In der durch Eis gut gekühlten Vorlage sammeln sich alsdann reichliche Mengen von Siliciumtetrachlorid.

[1]) Siehe Figur 333.
[2]) „ Erkl. 2153.

Frage 839. Was ist über die Eigenschaften des Siliciumtetrachlorids zu erwähnen?

Antwort. Das nach den obigen Darstellungsmethoden gewonnene, durch Schütteln mit Quecksilber [1]) und darauf folgende Destillation gereinigte Tetrachlorsilicium ist eine farblose, bei 56 bis 57° siedende Flüssigkeit vom spezif. Gewichte 1,52. Mit Wasser zersetzt es sich zu Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure [2]):

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl$$

Siliciumtetrachlorid, Wasser, Kieselsäure, Chlorwasserstoffsäure

Bei höherer Temperatur wird das Tetrachlorsilicium durch Natrium, sowie Aluminium zu Silicium reduziert:

$$SiCl_4 + 2Na_2 = Si + 4NaCl$$

Chlorsilicium, Natrium, Silicium, Chlornatrium

$$3SiCl_4 + 2Al_2 = Si_3 + 4AlCl_3$$

Chlorsilicium, Aluminium, Silicium, Chloraluminium

[1]) Siehe Erkl. 2154.
[2]) „ „ 2155.

Erkl. 2154. Der Destillation des rohen Chlorsiliciums muss aus dem Grunde eine Behandlung mit metallischem Quecksilber vorausgehen, weil durch letzteres das vom Chlorid gelöste Chlor:

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

Quecksilber, Chlor, Quecksilberchlorid

beseitigt wird, was durch Destillation allein nicht gelingt.

Erkl. 2155. Dieselbe Umwandlung erfährt es schon beim Stehen an der Luft infolge der atmosphärischen Feuchtigkeit in ähnlicher Weise wie die Halogenverbindungen des Phosphors, Arsens u. s. w.

Durch Ammoniak wird es in eine weisse, selbst beim Erhitzen beständige Masse, entsprechend der Gleichung:

$$SiCl_4 + 2NH_3 = H_2SiN_2 + 4HCl$$

Chlorsilicium, Ammoniak, Wasserstoffsiliciumstickstoff, Chlorwasserstoffsäure

übergeführt.

2). Ueber das Siliciumtri- oder hexachlorid im allgemeinen.

Formel = Si_2Cl_6. Molekulargewicht = 269.

Frage 840. Wie wird das Siliciumtri- oder hexachlorid dargestellt?

Antwort. Das Siliciumtri- oder hexachlorid (Si_2Cl_6) wird erhalten:

1). beim Ueberleiten von Siliciumtetrachlorid über geschmolzenes Silicium:

$$6SiCl_4 + Si_2 = 4Si_2Cl_6$$

Tetrachlorsilicium, Silicium, Siliciumtri- oder hexachlorid

2). aus der analogen Jodverbindung mittels Quecksilberchlorid [1]:

$$Si_2J_6 + 3HgCl_2 = Si_2Cl_6 + 3HgJ_2$$

Siliciumtri- oder hexajodid, Quecksilberchlorid, Siliciumtri- oder hexachlorid, Quecksilberjodid

[1]) Siehe Erkl. 2156.

Erkl. 2156. Das Siliciumtrichlorid (Si_2Cl_6) wurde 1869 von *Friedel* durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Siliciumtrijodid zuerst dargestellt.

Frage 841. Welche Eigenschaften besitzt das Siliciumtrichlorid?

Antwort. Das aus dem Tetrachlorid oder der Jodverbindung dargestellte Siliciumtri- oder hexachlorid, welches durch fraktionierte Destillation von etwaigen Nebenprodukten befreit ist, bildet eine farblose, sehr bewegliche, bei 146—148° siedende Flüssigkeit vom spezif. Gewichte 1,58, welche beim Abkühlen zu einer blättrigen Kristallmasse erstarrt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich von selbst und unter Luftabschluss bis auf 800° [1]) erhitzt, zersetzt es sich vollständig in Siliciumtetrachlorid und Silicium nach der Gleichung:

$$2Si_2Cl_6 = 3SiCl_4 + Si$$

Siliciumtri- oder hexachlorid, Siliciumtetrachlorid, Silicium

[1]) Siehe Erkl. 2157.

Erkl. 2157. Werden die beim Erhitzen des Siliciumtrichlorids entstehenden Zersetzungsprodukte z. B. in einem Porzellanrohr auf 1200° erhitzt, so vereinigen sich dieselben beim raschen Abkühlen wieder zu Siliciumtrichlorid.

Mit Wasser von 0° setzt es sich zu einem Hydrate von der Formel: $H_2Si_2O_4$ um [1]).

Durch Kalium- oder Natriumlauge wird es unter Wasserstoffentwickelung in Kieselsäureanhydrid übergeführt:

$$\underset{\text{Siliciumtrichlorid}}{Si_2Cl_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} = \underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{2SiO_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 2158.

Erkl. 2158. Die Umsetzung des Siliciumhexachlorids mit Wasser von 0° bezw. die hierbei stattfindende Bildung eines Siliciumhydrats von der Formel: $H_2Si_2O_4$ lässt sich durch folgende Umsetzungsgleichungen erklären:

$$\underset{\text{Siliciumtrichlorid}}{Si_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Siliciumtrihydrat}}{Si_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6HCl}$$

$$\underset{\text{Siliciumtrihydrat}}{Si_2(OH)_6} - \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = H_2Si_2O_4 \text{ oder } \underset{\text{Disiliciumhydroxyd}}{Si_2O_2(OH)_2}$$

oder:

$$\underset{\text{Siliciumtrichlorid}}{Si_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Disiliciumhydroxyd}}{H_2Si_2O_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl}$$

3). Ueber das Siliciumchloroform im allgemeinen.

Formel = $SiHCl_3$. Molekulargewicht = 135,5.

Frage 842. Wie kann Siliciumchloroform gewonnen werden?

Antwort. Wird über Silicium, welches bis zur dunkeln Rotglut (nicht bis zum sichtbaren Glühen) erhitzt ist, vollkommen trockenes Chlorwasserstoffgas geleitet, so entstehen Siliciumchloroform [1]), Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff, von welchen sich die beiden ersteren in einer mittels Eis gekühlten Vorlage kondensieren:

$$\underset{\text{Silicium}}{Si} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl} = \underset{\text{Siliciumchloroform}}{SiHCl_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Silicium}}{Si} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl} = \underset{\text{Siliciumtetrachlorid}}{SiCl_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H_2}$$

Unterwirft man dann das so erhaltene Gemisch wiederholt der fraktionierten Destillation, indem man stets nur das zwischen 34 und 37° übergehende auffängt, so erhält man schliesslich reines Siliciumchloroform [2]).

[1]) Siehe Erkl. 2159.
[2]) „ „ 2160.

Erkl. 2159. Das Siliciumchloroform ($SiHCl_3$) wird auch noch: „Silicochloroform“, „Siliciumhydrürchlorid“ und „Siliciumhydrürtrichlorid“ genannt.

Erkl. 2160. Am besten eignet sich zur Darstellung von Siliciumchloroform das Silicium, welches gemengt mit Magnesiumoxyd bei der Reduktion des Siliciumdioxydes, des gewöhnlichen Sandes, mittels pulverisierten Magnesiums erhalten wird Das beigemengte Magnesiumoxyd muss aber vorher durch Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entfernt werden, weil es sich mit letzterer gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumoxyd}}{MgO} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in Chlormagnesium und Wasser umsetzt, letzteres aber das entstandene Siliciumchloroform zersetzen würde.

Frage 843. Durch welche Eigenschaften wird das Siliciumchloroform charakterisiert?

Antwort. In reinem Zustand bildet das Siliciumchloroform ($SiHCl_3$) eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche ein spezif.

Gewicht von 1,65 hat und bei 35 bis 37° siedet [1]). In Dampfform ist das Siliciumchloroform äusserst leicht entzündlich und verbrennt mit schwach leuchtender, grüner Flamme. Beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt es in amorphes Silicium, Chlorwasserstoffsäure und Chlor:

$$2\,SiHCl_3 = Si_2 + 2\,HCl + 2\,Cl_2$$

Siliciumchloroform, Silicium, Chlorwasserstoffsäure, Chlor

Mischt man Siliciumchloroformdampf mit Luft und nähert diesem Gemenge einen heissen Gegenstand [2]), z. B. einen erwärmten Glasstab, so entzündet sich dasselbe unter schwacher Explosion. Bei der Einwirkung von Chlor wird es bereits in der Kälte in Siliciumtetrachlorid übergeführt:

$$SiHCl_3 + Cl_2 = SiCl_4 + HCl$$

Siliciumchloroform, Chlor, Siliciumtetrachlorid, Chlorwasserstoff

Eine ähnliche Umwandlung erzeugt Brom, jedoch erst beim Erwärmen bis gegen 100° [3]):

$$SiHCl_3 + Br_2 = SiBrCl_3 + HBr$$

Siliciumchloroform, Brom, Bromsiliciumchloroform, Bromwasserstoff

Von kaltem Wasser wird es in sog. Silicoameisensäureanhydrid [4]) $= Si_2O_3H_2$ verwandelt:

$$2\,SiHCl_3 + 3\,H_2O = H_2Si_2O_3 + 6\,HCl$$

Siliciumchloroform, Wasser, Silicoameisensäureanhydrid, Chlorwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 2161.
[2]) „ „ 2162.
[3]) „ „ 2163.
[4]) „ „ 2164.

Erkl. 2161. Das Siliciumchloroform ($SiHCl_3$) wurde von *Buff* und *Wöhler* zuerst dargestellt. — Seine richtige Zusammensetzung ermittelten 1867 *Friedel* und *Ladenburg*.

Erkl. 2162. Die leichte Entzündbarkeit des Siliciumchloroforms lässt sich in einfacher Weise folgendermassen zeigen: Man giesst wenige Tropfen Siliciumchloroform in ein Becherglas und bringt durch Umschwenken des Gefässes das Siliciumchloroform zum Verdampfen. Nähert man nun der Oeffnung des Becherglases einen auch nur gelinde erhitzten Gegenstand, z. B. einen schwach erwärmten Glasstab, so verbrennt das Siliciumchloroform unter Explosion und Abscheidung von Kieselsäure, welche die Innenwände des Gefässes bedeckt (siehe Figur 273 Seite 442).

Erkl. 2163. Die ungleich schwächere Einwirkung des Broms auf Siliciumchloroform, als dies beim Chlor der Fall ist, beruht auf der stärkeren Affinität des letzteren gegenüber dem Brom.

Erkl. 2164. Der Bezeichnung Silicoameisensäureanhydrid ist die Ameisensäure, eine organische Verbindung von folgender Formel: CO_2H_2, zu Grunde gelegt. Entzieht man 2 Molekulen der letzteren 1 Molekul Wasser, so entsteht das Ameisensäureanhydrid $= H_2C_2O_3$, dem die Verbindung $H_2Si_2O_3$ = Silicoameisensäure entspricht.

b). Ueber die Bromverbindungen des Siliciums.

1). Ueber das Siliciumtetrabromid im allgemeinen.

Formel $= SiBr_4$. Molekulargewicht $= 347$.

Frage 844. Wie wird Siliciumtetrabromid dargestellt?

Antwort. Das Siliciumtetrabromid ($SiBr_4$) wird im Prinzip genau so wie das Siliciumtetrachlorid gewonnen:

Erkl. 2165. Zur Darstellung des Siliciumtetrabromids aus der Siliciumschmelze mittels Bromwasserstoff verfährt man genau so wie für das Siliciumtetrachlorid angegeben ist. Nur ist in diesem Falle zu berücksichtigen, dass neben dem Tetrabromid gleichzeitig Siliciumbromoform entsteht:

$$Si + 3HBr = SiHBr_3 + H_2$$

Silicium, Bromwasserstoff, Siliciumbromoform, Wasserstoff

Erkl. 2166. Bei der unter 3). angegebenen Methode verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: Auf einem Verbrennungsofen wird in einer schwer schmelzbaren Röhre die pulverisierte, rohe Siliciumschmelze schwach erhitzt, so dass eben die Spitzen der Flammen die Röhre erreichen, siehe Fig. 333, gleichzeitig wird langsam Bromdampf durch die Röhre geleitet. Das Brom lässt man tropfenweise aus einem sog. Scheidetrichter in einen Destillierkolben fliessen, welcher auf dem Wasserbade erwärmt wird, siehe a und t der Figur 262, so dass mit Leichtigkeit das Brom verdampft und in Dampfform durch die absteigende Röhre aus dem Destillierkolben über die erhitzte Schmelze streicht. In der als Vorlage dienenden, mit Wasser gekühlten Kugelröhre sammelt sich alsdann das Tetrabromid an.

1). beim Ueberleiten von Bromdampf über ein zum starken Glühen erhitztes Gemenge von Kieselsäureanhydrid und pulverisierter Holzkohle:

$$SiO_2 + 2C + 2Br_2 = SiBr_4 + 2CO$$

Siliciumdioxyd, Kohlenstoff, Brom, Siliciumtetrabromid, Kohlenoxyd

2). durch Ueberleiten von Bromwasserstoffgas [1]) über die Schmelze, welche durch Glühen von Quarzsand mit Magnesiumpulver erhalten und dann vom Magnesiumoxyd befreit ist:

$$Si + 4HBr = SiBr_4 + 2H_2$$

Silicium, Bromwasserstoff, Siliciumtetrabromid, Wasserstoff

3). durch Leiten von Bromdampf über Magnesiumschmelze [2]) gemäss der Gleichung:

$$Si + 2Br_2 = SiBr_4$$

Silicium, Brom, Siliciumtetrabromid

[1]) Siehe Erkl. 2165.
[2]) „ „ 2166.

Frage 845. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften des Siliciumtetrabromids?

Antwort. Das Siliciumtetrabromid oder Bromsilicium = $SiBr_4$ besitzt die gleichen chemischen Eigenschaften wie die analoge Chlorverbindung. Es bildet eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche ein spezif. Gewicht von 2,8 hat, bei 153° siedet und bei — 12° zu einer weissen Masse erstarrt.

---

2). Ueber das Siliciumtri- oder hexabromid im allgemeinen.

Formel = Si_2Br_6. Molekulargewicht = 535.

Frage 846. Auf welche Weise gewinnt man Siliciumtri- oder hexabromid?

Antwort. Das Siliciumtri- oder hexabromid [1]) [Si_2Br_6] gewinnt man am leichtesten, indem man eine Lösung von Siliciumtrijodid in wenig Schwefelkohlenstoff mit einer entsprechenden Menge von Brom versetzt:

$$Si_2J_6 + 3Br_2 = Si_2Br_6 + 3J_2$$

Siliciumtrijodid, Brom, Siliciumtribromid, Jod

Erkl. 2167. Das von *Friedel* zuerst dargestellte Siliciumtribromid (Si_2Br_6) wird auch noch „Siliciumtribromür" genannt.

[1]) Siehe Erkl. 2167.

hierauf das ausgeschiedene Jod abfiltriert, die Flüssigkeit zur Entfernung der freien Halogene mit Quecksilber schüttelt, dann von letzterem wieder abgiesst und schliesslich destilliert. Es bleibt dann das Siliciumtribromid als blätterig-kristallinische Masse zurück.

Frage 847. Welche Eigenschaften sind von dem Siliciumtri- oder hexabromid bis jetzt bekannt?

Antwort. Das Siliciumtri- oder hexabromid (Si_2Br_6) bildet in reinem Zustande, d. i. resublimiert [1]), eine blätterige Kristallmasse, welche bei 240° konstant siedet, unzersetzt sublimiert, im übrigen aber bislang wenig untersucht ist.

[1]) Siehe die Erkl. 1048 und 1052.

---

3). Ueber das Siliciumbromoform im allgemeinen.

Formel = $SiHBr_3$. Molekulargewicht = 268.

Frage 848. Wie kann Siliciumbromoform dargestellt werden?

Antwort. Siliciumbromoform = $SiHBr_3$ im Zustande völliger Reinheit konnte bis jetzt nur aus von Magnesiumoxyd befreiter Siliciumschmelze durch Einwirkung von trocknem, gasförmigem Bromwasserstoff erhalten werden. Es entsteht dabei neben Siliciumtetrabromid:

$$Si + 3HBr = SiHBr_3 + H_2$$

Silicium, Bromwasserstoff, Bromoform, Wasserstoff

$$Si + 4HBr = SiBr_4 + 2H_2$$

Silicium, Bromwasserstoff, Siliciumtetrabromid, Wasserstoff

von welchem es sich aber durch fraktionierte Destillation leicht trennen lässt.

(Siehe Erkl. 2168.)

Erkl. 2168. Leitet man Siliciumwasserstoff in Brom, so entsteht neben Siliciumtetrabromid ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Produkt, vom Schmelzpunkt 89° und vom Siedepunkt 230°. Dasselbe ist beim Erwärmen an der Luft entzündlich und besitzt wahrscheinlich die Formel: HSi_2Br_5.

Schliesslich existiert noch ein gemischtes „Chlorbromsilicium“ oder „Siliciumchlorobromid“ = $SiBrCl_3$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Brom auf Siliciumchloroform bei einer Temperatur von 100°:

$$SiHCl_3 + Br_2 = SiBrCl_3 + HBr$$

Siliciumchloroform, Brom, Chlorbromsilicium, Bromwasserstoff

Es bildet eine farblose, an der Luft rauchende, bei 80° siedende Flüssigkeit, welche gegen Wasser nicht beständig ist:

$$SiBrCl_3 + 2H_2O = SiO_2 + HBr + 3HCl$$

Chlorbromsilicium, Wasser, Kieselsäureanhydrid, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoff

---

Frage 849. Was ist von den Eigenschaften des Siliciumbromoforms zu erwähnen?

Antwort. Das Siliciumbromoform [1]) = $SiHBr_3$ ist eine farblose, bei 115 bis

[1]) Siehe Erkl. 2169.

117° siedende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 2,7 und den gleichen Eigenschaften wie das Siliciumchloroform. Gleich diesem wird es durch Eiswasser in Silicoameisensäureanhydrid verwandelt:

$$2\,SiHBr_3 + 3\,H_2O = Si_2O_3H_2 + 6\,HBr$$

Siliciumbromoform — Wasser — Silicoameisensäureanhydrid — Bromwasserstoffsäure

Erkl. 2169. Das Siliciumbromoform ($SiHBr_3$) wurde von *Wöhler* und *Buff* zuerst dargestellt.

c). Ueber die Jodverbindungen des Siliciums.

1). Ueber das Siliciumtetrajodid oder Jodsilicium im allgemeinen.

Formel = SiJ_4. Molekulargewicht = 534.

Frage 850. Auf welchem Wege gewinnt man das Siliciumtetrajodid?

Antwort. Man leitet einen mit Joddampf beladenen Kohlensäuregasstrom über Silicium, welches in einer Porzellanröhre bis zur Rotglut erhitzt ist[1]):

$$Si + 2\,J_2 = SiJ_4$$

Silicium — Jod — Jodsilicium

Das entstandene Siliciumtetrajodid oder Jodsilicium scheidet sich dann an den kälteren Teilen der Röhre als feste, von beigemengtem Jod rot gefärbte Kristallmasse aus. Letztere löst man in Schwefelkohlenstoff, schüttelt die so erhaltene Lösung zur Entfernung des freien Jods mit Quecksilber und unterwirft schliesslich den nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen Rückstand noch der Sublimation.

[1]) Siehe Erkl. 2170.

Erkl. 2170. Das Siliciumtetrajodid (SiJ_4) wurde von *Friedel* zuerst dargestellt.

Frage 851. Welche Eigenschaften sind für das Siliciumtetrajodid charakteristisch?

Antwort. Das Siliciumtetrajodid (SiJ_4) kristallisiert in farblosen Oktaëdern, schmilzt bei 120,5° und siedet bezw. sublimiert im Kohlensäurestrome bei 290° unzersetzt. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich infolge teilweiser Zersetzung durch Jod rot. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt sein Dampf mit roter Flamme und unter Freiwerden von Jod. Mit Wasser zersetzt es sich in Kieselsäure und Jodwasserstoff:

$$SiJ_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 4\,HJ$$

Siliciumtetrajodid — Wasser — Kieselsäure — Jodwasserstoffsäure

2). Ueber das Siliciumtri- oder -hexajodid.

Formel = Si_2J_6. Molekulargewicht = 815.

Frage 852. Wie stellt man Siliciumtri- oder -hexajodid dar?

Antwort. Das Siliciumtri- oder -hexajodid (Si_2J_6) wird dargestellt[1]), indem man Siliciumtetrajodid mit fein zerteiltem, sog. molekularem Silber erhitzt:

$$2SiJ_4 + Ag_2 = Si_2J_6 + 2AgJ$$

Silicium-tetrajodid, Silber, Siliciumtri- oder hexajodid, Jodsilber

Da die Umsetzung aber keine vollständige ist, so muss das Trijodid von dem unverändert gebliebenen Tetrajodid befreit werden, was durch wiederholtes Extrahieren mit wenig Schwefelkohlenstoff, in welchem das Tetrajodid weit löslicher als das Trijodid ist, leicht gelingt.

[1]) Siehe Erkl. 2171.

Erkl. 2171. Das Siliciumtri- oder -hexajodid, auch Siliciumtrijodür genannt, wurde von *Friedel* und *Ladenburg* zuerst dargestellt.

Frage 853. Welche Eigenschaften sind vom Siliciumtri- oder -hexajodid anzuführen?

Antwort. Aus einer heissgesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff kristallisiert das Trijodid in farblosen, hexagonalen Prismen oder Rhomboëdern, welche im Vakuum unter partieller Zersetzung bei 250° schmelzen, bei höherem Erhitzen sich völlig zersetzen. Im übrigen entsprechen seine chemischen Eigenschaften denen des Trichlorids und Tribromids.

---

3). Ueber das Siliciumjodoform.

Formel = $SiHJ_3$. Molekulargewicht = 409.

Frage 854. Wie wird Siliciumjodoform gewonnen?

Antwort. Das Siliciumjodoform = $SiHJ_3$ bildet sich nur spärlich[1]) bei der Einwirkung von gasförmigem Jodwasserstoff auf schwach erhitztes, amorphes Silicium, entsprechend der Gleichung:

$$Si + 3HJ = SiHJ_3 + H_2$$

Silicium, Jodwasserstoff, Siliciumjodoform, Wasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 2172.

Erkl. 2172. Diese Methode liefert nur geringe Mengen an Siliciumjodoform, wegen der überaus grossen Zersetzlichkeit des Jodwasserstoffgases. Falls man letzterer durch Vermischen des Jodwasserstoffgases mit viel Wasserstoff vorbeugt, gestaltet sich die Ausbeute wesentlich besser.

Frage 855. Welche Eigenschaften besitzt das Siliciumjodoform?

Antwort. Das Siliciumjodoform ($SiHJ_3$) stellt eine farblose, schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 3,36 dar, welche bei 220° siedet. Von Wasser wird es in gleicher Weise wie Siliciumchloroform in Silicoameisensäureanhydrid und Jodwasserstoff zersetzt:

$$2SiHJ_3 + 3H_2O = Si_2O_3H_2 + 6HJ$$

Siliciumjodoform, Wasser, Silicoameisensäureanhydrid, Jodwasserstoffsäure

(Siehe Erkl. 2173.)

Erkl. 2173. Eine flüssige, bei 200° siedende Verbindung von der Formel: $SiJBr_3$ = „Siliciumjodbromid" oder „Siliciumtribromürjodür" wird erhalten, wenn man eine Lösung von Siliciumtetrajodid in Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge von Brom versetzt, das ausgeschiedene Jod abfiltriert, den Rest desselben durch Schütteln mit Quecksilber entfernt und schliesslich das Filtrat der fraktionierten Destillation unterwirft:

$$2SiJ_4 + 3Br_2 = 2SiJBr_3 + 3J_2$$

Siliciumtetrajodid, Brom, Siliciumjodbromid, Jod

d). Ueber die Fluorverbindungen des Siliciums.

1). Ueber das Siliciumtetrafluorid im allgemeinen.

Formel = $SiFl_4$. Molekulargewicht = 104.

Frage 856. Wie lässt sich Siliciumtetrafluorid erhalten?

Antwort. Fluorsilicium, Siliciumfluorid oder Siliciumtetrafluorid ($SiFl_4$) entsteht unter anderem:

1). wenn Fluorwasserstoffsäure[1]) mit Siliciumdioxyd zusammentrifft:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$$

Siliciumdioxyd, Fluorwasserstoffsäure, Siliciumtetrafluorid, Wasser

2). und wenn ein Gemisch von Siliciumdioxyd, Flussspat (Calciumfluorid) und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird[2]):

$$SiO_2 + 2CaFl_2 + 2H_2SO_4 = SiFl_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

Siliciumdioxyd, Calciumfluorid, Schwefelsäure, Siliciumtetrafluorid, Schwefelsaures Calcium, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 2174.
[2]) „ Experiment 330.

Erkl. 2174. Weil das Siliciumfluorid von Wasser sofort zersetzt wird, darf man bei der unter 1). angegebenen Darstellungsweise nur gasförmigen Fluorwasserstoff anwenden, welcher über trocknes Siliciumdioxyd geleitet, die nebenstehende Umsetzung hervorrufen würde. Wie in Erkl. 1064 bereits angegeben, greift aber Fluorwasserstoffsäure Glas äusserst energisch an, und man müsste aus diesem Grunde Platingefässe benutzen. Deshalb stellt man Siliciumfluorid praktischer nach der zweiten Methode dar. Dieselbe stimmt im Prinzip zwar mit der ersten überein, denn die Reaktion nimmt folgenden Verlauf: Aus dem Calciumfluorid und der konzentrierten Schwefelsäure entsteht nach der Gleichung:

$$2CaFl_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4HFl$$

neben unlöslichem Calciumsulfat (Gips) zunächst Fluorwasserstoffgas, welches nun sogleich auf das in demselben Gefäss befindliche Siliciumdioxyd einwirkt und zur Bildung von Siliciumtetrafluorid führt. Man kann also nach Methode 2). Siliciumfluorid in Glasgefässen darstellen.

Frage 857. Wie kann man die Gewinnung von Fluorsilicium experimentell erläutern?

Antwort. Experiment 331. Man mischt in einem mit trockener Leitungs- und Trichterröhre[1]) versehenen, ca. 800 cbcm haltenden

[1]) Siehe Erkl. 2175.

Erkl. 2175. Es ist äusserst zweckmässig die Trichterröhre, wie Fig. 357 zeigt, unten in ein ganz kurzes Reagensröhrchen oder sog. Präparatengläschen münden zu lassen. Die in letzterem zurückbleibende Schwefelsäure sperrt dann die Trichterröhre ab, so dass aus derselben kein Gas nach oben entweichen kann. Ebenso verhindert diese Vorrichtung, dass die Trichterröhre unten durch den breiigen Kolbeninhalt verstopft wird.

Figur 357.



Erkl. 2176. Weil das aus Siliciumdioxyd, Flussspat und Schwefelsäure bestehende Gemisch beim Erwärmen infolge der Gasentwickelung lebhaft zu schäumen beginnt, muss man den Entwickelungskolben so gross wählen, dass derselbe von jenem Gemenge nur höchstens zu einem Drittel angefüllt wird, da andernfalls die Masse leicht übersteigen, die Ableitungsröhre sich verstopfen und so Veranlassung zu einer Explosion gegeben würde.

und trockenen Glaskolben 30 g fein zerriebenen trocknen Sand, Quarz- oder Glaspulver mit 30 g Flussspatpulver, verschliesst hierauf den Kolben, siehe Fig. 357, giesst durch die Trichterröhre soviel konzentrierte Schwefelsäure zu dem Gemenge, dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Erhitzt man nun vorsichtig den Glaskolben auf einem Drahtnetz oder Sandbad, nachdem man noch vorher das Gemenge gut durchgerührt hat, so bläht[1]) sich schon bei mässigem Erwärmen der Inhalt des Entwickelers auf und Siliciumtetrafluoridgas entweicht und kann nun über trockenem Quecksilber aufgefangen werden. Sobald die Gasentwickelung beendet, hört man mit Erhitzen auf und lüftet den Kork des Kolbens, sofern das Gas mit Hilfe einer pneumatischen Wanne über Quecksilber aufgefangen wird, um ein Zurücksteigen des Quecksilbers zu vermeiden.

[1]) Siehe Erkl. 2176.

Frage 858. Welche Eigenschaften besitzt das Siliciumtetrafluorid?

Erkl. 2177. Das Siliciumtetrafluorid ($SiFl_4$), welches bereits von *Scheele* beobachtet wurde, ist von *Priestley* als eigentümliche Verbindung erkannt und später von *Gay-Lussac* und *Thénard* näher untersucht worden.

Antwort. Das Siliciumtetrafluorid[1]) $= SiFl_4$ ist ein stechend riechendes, schwach sauer schmeckendes und an feuchter Luft stark rauchendes Gas[2]), welches ein spezif. Gewicht von 3,6 besitzt und durch Druck bei niedriger Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert werden kann[3]). Dasselbe ist ziemlich beständig, selbst bei starkem

[1]) Siehe Erkl. 2177.
[2]) „ „ 2178.
[3]) „ „ 2179.

Erhitzen zersetzt es sich nicht und von metallischem Kalium wird es in der Kälte kaum verändert.

Wird das Siliciumtetrafluoridgas dagegen über erhitztes Kalium geleitet, so verbrennt letzteres und verwandelt sich in Fluorkalium, indem gleichzeitig gemäss der Gleichung:

$$SiFl_4 + 2K_2 = Si + 4KFl$$

Silicium-tetrafluorid, Kalium, Silicium, Fluorkalium

amorphes Silicium entsteht.

Von Alkalien wird das Gas unter starker Selbsterwärmung energisch absorbiert:

$$8KOH + SiFl_4 = Si(OK)_4 + 4KFl + 4H_2O$$

Kaliumhydroxyd, Silicium-tetrafluorid, Kieselsaures Kalium, Fluorkalium, Wasser

Am charakteristischsten ist aber das Verhalten des Fluorsiliciums gegen Wasser[1]), durch welches dasselbe in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff zerlegt wird:

$$3SiFl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 2H_2SiFl_6$$

Silicium-tetrafluorid, Wasser, Kieselsäure (Ortho-), Kieselfluorwasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 2180.

Erkl. 2178. Dass Siliciumtetrafluorid an der Luft raucht, wird durch die Einwirkung der in letzterer enthaltenen Wasserdämpfe in ähnlicher Weise bedingt, wie es beim Phosphortrichlorid, -pentachlorid und anderen Chloriden erläutert ist.

Erkl. 2179. Das Siliciumtetrafluorid ist von *Faraday* unter einem Drucke von 9 Atmosphären durch eine Temperatur von — 106° C. zu einer farblosen, äusserst beweglichen Flüssigkeit verdichtet worden, welche nach *Natterer* bei — 140° erstarrt.

Erkl. 2180. Auf der Umsetzung von Siliciumtetrafluorid mit Wasser beruht auch die Darstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

2). Ueber den Siliciumfluorwasserstoff oder die Kieselfluorwasserstoffsäure im allgemeinen.

Formel = H_2SiFl_6. Molekulargewicht = 144.

Frage 859. Auf welche Weise wird Siliciumfluorwasserstoff erhalten?

Antwort. Der Siliciumfluorwasserstoff oder die Kieselfluorwasserstoffsäure[1]) = H_2SiFl_6, welche nur in mehr oder weniger konzentrierten, wässerigen Lösungen bekannt ist, wird erhalten:

1). beim Eintragen von Kieselsäureanhydridpulver in nicht zu konzentrierte wässerige Fluorwasserstoffsäurelösung:

[1]) Siehe Erkl. 2181.

Erkl. 2181. Der Siliciumfluorwasserstoff (H_2SiFl_6) führt unter anderen noch folgende Namen: Hydriumsilicofluorid, Kieselflusssäure, Silicofluorwasserstoff und Wasserstoffsilicofluorid. — In fremden Sprachen wird diese Verbindung: lateinisch = Acidum hydrosilicio-fluoricum; englisch = Hydrofluoric acid of Fluore of Silicium; französisch = Hydrofluorate de Fluorure de Silicium genannt.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

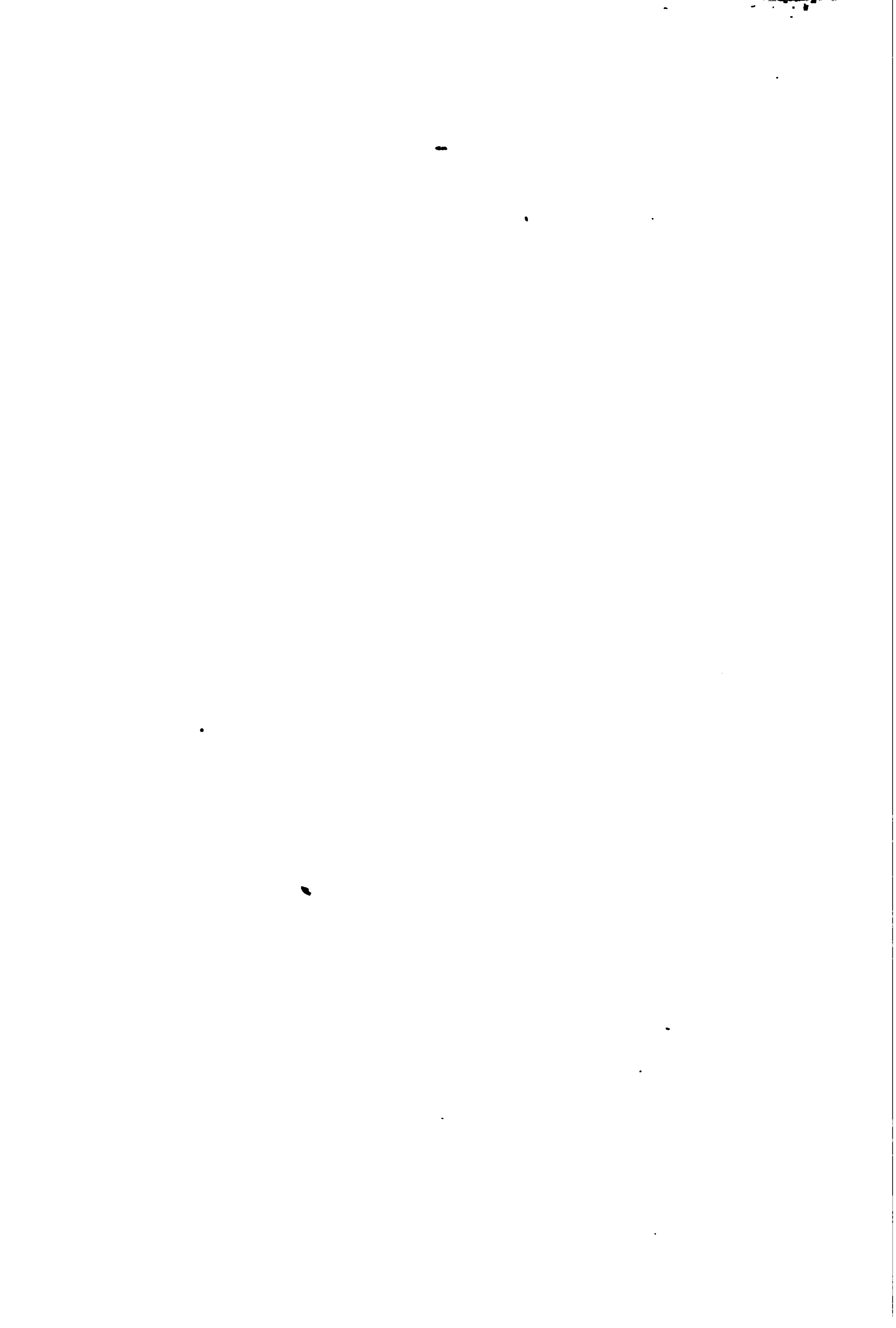
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



677. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 676. — Seite 801—816.
Mit 9 Figuren.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 676. — Seite 801—816. Mit 9 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Erkl. 2182. Falls es sich um Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure im grossen für technische Zwecke (siehe Erkl. 2183) handelt, wird dieselbe durch Erhitzen eines Gemenges von Flussspat, Kieselsäureanhydrid und Kohle in sogen. Schachtöfen gewonnen. Das hierbei nach der Gleichung:

$$2\,CaFl_2 + SiO_2 + 3\,C_2 = SiFl_4 + 2\,CO + 2\,C_2Ca$$

(Fluorcalcium oder Flussspat, Siliciumdioxyd, Kohlenstoff, Siliciumtetrafluorid, Kohlenoxyd, Kohlenstoffcalcium)

gebildete Fluorsilicium, welches mit den sog. Gichtgasen entweicht, wird in komplizierten Kondensatoren über Wasser geleitet und durch letzteres in der unter 2). angegebenen Weise in Siliciumfluorwasserstoff übergeführt. — Ebenso hat man versucht, das zur Gewinnung von Kieselfluorwasserstoff erforderliche Fluorwasserstoffgas durch Zersetzung eines Gemisches von Sand und Kryolith ($Al_2Fl_6, 6\,NaFl$) mittels konzentrierter Schwefelsäure billig darzustellen.

Erkl. 2183. Zuweilen benutzt man die Kieselfluorwasserstoffsäure in der Technik z. B. zur Gewinnung des Kaliums aus den bei der Zuckerfabrikation erhaltenen Melasselösungen; aus letzteren wird auf Zusatz der genannten Säure alles Kalium in Form des sehr schwer löslichen Kieselfluorkaliums abgeschieden.

a). $SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O$

(Siliciumdioxyd, Fluorwasserstoffsäure, Siliciumtetrafluorid, Wasser)

b). $SiFl_4 + 2\,HFl = H_2SiFl_6$

(Siliciumtetrafluorid, Fluorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure)

2). durch Umsetzung von Siliciumtetrafluorid mit wenig Wasser entsprechend den zwei Gleichungen:

a). $SiFl_4 + 3\,H_2O = H_2SiO_3 + 4\,HFl$

(Siliciumtetrafluorid, Wasser, Kieselsäure, Fluorwasserstoffsäure)

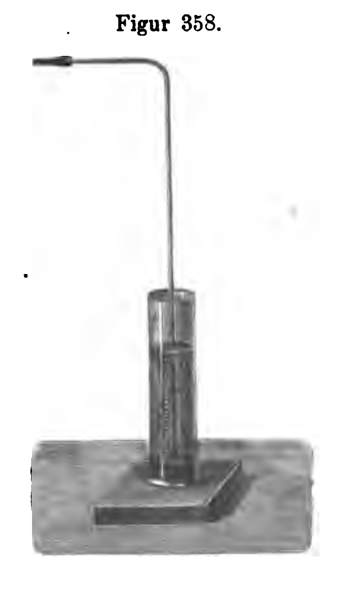
b). $4\,HFl + 2\,SiFl_4 = 2\,H_2SiFl_6$

(Fluorwasserstoffsäure, Siliciumtetrafluorid, Siliciumfluorwasserstoffsäure)

[1]) Siehe Erkl. 2182.

Frage 860. Wie kann man die Darstellung von Siliciumfluorwasserstoff experimentell erläutern?

Figur 358.



Antwort. Kleinere Mengen von Siliciumfluorwasserstoff kann man zweckmässig auf folgende Weise gewinnen:

Experiment 332. Man verbinde den beim Experiment 331 benutzten und auch in gleicher Weise gefüllten, jedoch mit einer etwas längeren Trichterröhre versehenen Apparat, siehe Fig. 357, mit einer rechtwinkelig gebogenen Leitungsröhre, welche bis auf den Boden eines Glascylinders reicht, der 1,5 cm hoch mit Quecksilber[1]) gefüllt ist, so dass von letzterem die Oeffnung der Leitungsröhre, wie die Fig. 358 zeigt, vollkommen und sicher abgesperrt wird. Hierauf giesse man in den Glascylinder vorsichtig und ohne weder diesen noch die Leitungsröhre oder den Entwickeler zu bewegen, ca. 100 cbcm destilliertes Wasser. Erwärmt man dann den mit Quarz-, Flussspatpulver und Schwefelsäure beschickten Kolben, nachdem man sich nochmals versichert hat, dass kein Wasser in die Leitungsröhre gelangt ist, so entwickelt sich allmählich Siliciumtetrafluorid, welches in einzelnen Blasen das am Boden

[1]) Siehe Erkl. 2184.

Erkl. 2184. Man lässt das Ende des Ableitungsrohrs in Quecksilber eintauchen, weil in diesem Falle die Siliciumfluoridblasen die Ableitungsröhre unzersetzt passieren können, während, falls nur Wasser als Vorlage dient, die durch letzteres bedingte Abscheidung von Kieselsäuregallerte aus dem Fluorsilicium leicht zu einer Verstopfung der Röhre führen würde.

Erkl. 2185. Beim Aufsteigen des Fluorsiliciums im Wasser umhüllt sich jede Gasblase mit einer Haut von Kieselsäuregallerte, so dass oft röhrenartige Anhäufungen in der Flüssigkeit entstehen (siehe Figur 358).

Erkl. 2186. Diese als „Colieren" bezeichnete Operation, welche namentlich bei der Filtration breiartiger Massen in Anwendung kommt und viel schneller zur Trennung von Flüssigkeit und den festen Produkten führt, als es auf gewöhnlichem Wege mittels Trichter und Filtrierpapier möglich wäre, wird folgendermassen ausgeführt. Man legt über eine grosse Porzellanschale einen viereckigen Holzrahmen und befestigt auf letzterem ein vorher, in diesem Falle mit Wasser, durchfeuchtetes Stück Leinen von entsprechender Grösse in der Weise, dass man durch das mässig straff gespannte Zeug die an den Kreuzungspunkten der vier Holzstäbchen hervorragenden Stifte einspiesst. Man giesst nun die zu filtrierende Masse in die Mitte des über den Holzrahmen gespannten Leinens. Letzteres senkt sich infolge der Schwere der darauf geschütteten Substanz, wie ein Beutel nach unten, und wirkt auf diese Weise als Filter. In der untergestellten Porzellanschale sammelt sich das Filtrat an. Sobald letzteres sich nicht mehr vermehrt, nimmt man das Coliertuch von dem Rahmen ab, wickelt es beutelförmig zusammen, drückt hierauf die Masse mittels einer Presse vollständig aus und vereinigt dann die in ein untergestelltes Gefäss abgetropfte mit der zuerst gewonnenen Flüssigkeit. Auf diese Weise lassen sich Filtrat und die festen Produkte schnell trennen.

des Cylinders befindliche Quecksilber passiert und sich bei der Berührung mit dem über letzterem befindlichen Wasser in Kieselsäureanhydrid und Kieselfluorwasserstoffsäure verwandelt[1]). Wenn das vorgelegte Wasser infolge der ausgeschiedenen Kieselsäure zu einem Brei erstarrt ist, unterbreche man den Prozess, filtriere die Masse durch ein sog. Coliertuch[2]), presse den Rückstand tüchtig aus und giesse das erhaltene Filtrat von neuem auf das Quecksilber im Cylinder. Durch mehrfache Wiederholung der letzten Operation und erneutes Einleiten von Fluorsiliciumgas in die Flüssigkeit gewinnt man schliesslich eine ziemlich konzentrierte, wässerige Lösung von Siliciumfluorwasserstoffsäure.

[1]) Siehe Erkl. 2185.
[2]) „ „ 2186.

Frage 861. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften des Siliciumfluorwasserstoffs?

Antwort. Die Siliciumfluorwasserstoffsäure (H_2SiFl_6) ist nur in mehr oder weniger konzentrierten, wässerigen Lösungen[1]) bekannt, die farb- und geruchlos sind und intensiv sauer schmecken.

Infolge ihrer stark sauren Natur reagieren Kieselfluorwasserstofflösungen mit Alkalien und basischen Metalloxyden, und zwar in doppelter Weise, entweder findet, falls die Basen im Ueberschuss vorhanden sind, Umsetzung der Kieselfluorwasser-

[1]) Siehe die Erkl. 2187 und 2188.

Erkl. 2187. Wenn man versucht, aus den Lösungen durch Verdampfen des Wassers reine Kieselfluorwasserstoffsäure zu gewinnen, so tritt bereits lange vorher, ehe alles Wasser verdampft ist, Dissoziation in Siliciumtetrafluorid und Fluorwasserstoffsäure ein:

$$\underset{\text{Siliciumfluorwasserstoffsäure}}{H_2SiFl_6} = \underset{\text{Siliciumtetrafluorid}}{SiFl_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{2HFl}$$

(Siehe Erkl. 2188.)

stoffsäure zu Fluormetall, Kieselsäure und Wasser nach der Gleichung:

$$H_2SiFl_6 + 6KOH = H_2SiO_3 + 6KFl + 3H_2O$$

Siliciumfluorwasserstoffsäure, Kaliumhydroxyd, Kieselsäure, Fluorkalium, Wasser

statt, oder es bilden sich, wenn die Basen resp. ihre Karbonate nur bis zum Beginne der neutralen Reaktion hinzugesetzt werden, die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure in folgender Weise:

$$H_2SiFl_6 + 2KOH = K_2SiFl_6 + 2H_2O$$

Siliciumfluorwasserstoffsäure, Kaliumhydroxyd, Kieselfluorkalium, Wasser

resp.

$$H_2SiFl_6 + K_2CO_3 = K_2SiFl_6 + CO_2 + H_2O$$

Siliciumfluorwasserstoffsäure, Kaliumkarbonat, Kieselfluorkalium, Kohlensäureanhydrid, Wasser

Erkl. 2188. Nach neueren Untersuchungen **entsteht** bei der Behandlung von Fluorsilicium mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure eine feste, wasserhaltige Kieselfluorwasserstoffsäure von der Zusammensetzung:

$$H_2SiFl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$$

in bei 19° schmelzenden, stark hygroskopischen **Prismen.**

Frage 862. Welche Verwertung findet die Kieselfluorwasserstoffsäure?

Antwort. Die Kieselfluorwasserstoffsäure findet hauptsächlich in der analytischen Chemie Anwendung zur Abscheidung des Kaliums[1]) aus gewissen Salzen und zum Nachweis der Baryumsalze neben denen des Strontiums [2]).

[1]) Siehe Erkl. 2189.
[2]) „ „ 2190.

Erkl. 2189. Kieselfluorkalium = K_2SiFl_6 ist in Wasser schwer löslich.

Erkl. 2190. Während Kieselfluorstrontium oder Strontiumsiliciumfluorid = $SrSiFl_6$ löslich ist, ist Baryumsiliciumfluorid = $BaSiFl_6$ fast völlig unlöslich:

$$H_2SiFl_6 + BaCl_2 = BaSiFl_6 + 2HCl$$

Kieselfluorwasserstoff, Chlorbaryum, Kieselfluorbaryum, Chlorwasserstoff

---

80). Ueber die chemische Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff.

Frage 863. Welche Oxyde sind vom Silicium bekannt?

Antwort. Es ist bis jetzt nur ein Oxyd des Siliciums bekannt, nämlich: Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid = SiO_2.

Ueber das Siliciumdioxyd im allgemeinen.

Formel = SiO_2. Molekulargewicht = 60.

Frage 864. Was ist von dem Vorkommen des Siliciumdioxyds erwähnenswert?

Antwort. Die Siliciumdi- oder tetroxyd, Kieselerde, Kieselsäureanhydrid oder kurzweg Kieselsäure genannte Verbindung: SiO_2 findet sich in grossen Mengen in der Natur[1]):

1). in kristallisierter Form [2]) (Quarz mit seinen Varietäten, Tridymit u. s. w.),

2). in kristallisiert-amorpher Form (Achat, Feuerstein u. s. w.),

3). in amorphem Zustande (Opal u. a.).

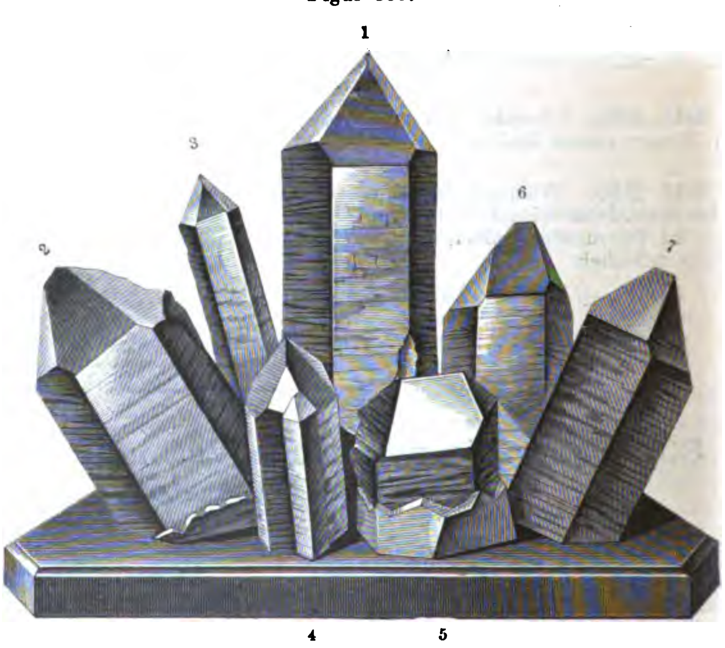
Hervorzuheben ist ferner, dass die sog. Kieselsteine und der Quarzsand fast nur aus Siliciumdioxyd bestehen und dass die Sandsteine nichts anderes als durch ein Bindemittel verkittete Quarzkörner darstellen. Berücksichtigt man weiter, dass die Salze der von dem Kieselsäure-

[1]) Siehe Erkl. 2191.
[2]) „ „ 2192.

Erkl. 2191. Das Kieselsäureanhydrid bildet auch einen Bestandteil gewisser Pflanzen, von denen dasselbe dem Erdboden entnommen und ausschliesslich in den äusseren Zellen aufgespeichert wird. Die Halme unserer Getreidearten verdanken ihrem Gehalte an Kieselerde die Steifheit, vermöge deren sie die schweren Aehren aufrecht tragen können. Die Rinde des spanischen Rohrs, welches das geschätzte Material zum Stuhlflechten liefert, ist reich an Siliciumdioxyd, und die von angehäufter Kieselsäure rauhen Schachtelhalme werden zum Schleifen von Holz, Horn etc. benutzt. Auch in den tierischen Organismus vermag das Siliciumdioxyd überzugehen und nimmt, wenn auch nur in geringer Menge, an dem Aufbau der Federn, Haare, Knochen und Zähne etc. teil.

Erkl. 2192. Einer der grossartigsten Funde (ca. 300 Zentner) von kristallisiertem Siliciumdioxyd wurde im Sommer 1867 als schwarzer Bergkristall (Morion) in einer aufgesprengten Höhle, einem sog. Kristallkeller, am Tiefengletscher (am Galenstock) im Kanton Uri entdeckt und in den Monaten August und September 1868 zu Tage gefördert. Der Chef der bekannten Achatwarenfabrik, *Gebrüd. Wild* zu Idar und Genf, Herr *Ph. Ludw. Wild*, reiste auf diese Nachricht hin sofort an Ort und Stelle und bot für den ganzen Fund, sofern nichts von demselben entfernt würde, die Summe von 50000 Frcs. Die Arbeiter, meist wenig bemittelte Leute, nahmen aber dieses ansehnliche Gebot nicht an, liessen sich vielmehr von anderen Reflektanten überreden, um verhältnismässig geringes Geld die wertvollsten Exemplare der Kristalle zu verkaufen. So erwarb ein Herr *Bürki* die sieben schönsten Stücke

Figur 359.



1. Der König, Höhe 87 cm, Umfang 1 m, Gewicht 255 Pfund. — 2. Der Dicke, Höhe 68 cm, Umfang 1 m 10 cm, Gewicht 210 Pfund. — 3. Der Arm, 39 Pfund. — 4. Der Jüngling, 56 Pfund. — 5. Der Spiegel, 33 Pfund. — 6. Zwilling I, Höhe 72 cm, Umfang 84 cm, Gewicht 130 Pfund. — 7. Zwilling II, Höhe 71 cm, Umfang 77 cm, Gewicht 125 Pfund.

zum Preise von 8000 Frcs. und schenkte sie dem Museum in Bern, wo sie jetzt aufgestellt sind. — Es hat der grösste dieser Kristalle, s. Fig. 359, eine Höhe von 87 cm und ein Gewicht von mehr als 2½ Zentner (127,5 kg). — Den Rest des Fundes kaufte 5 Jahre später die Firma *Wild* um zehntausend Franken, und es befindet sich ein über 3 Zentner wiegendes Exemplar noch heute vor dem Wildschen Geschäfte in Idar ausgestellt. — Die Finder der Morionen, welchen das erste Angebot zu gering erschienen war, erzielten aber auf diesem Wege im ganzen nur ca. 25000 Frcs., wurden dann ob ihrer unpraktischen Manipulation uneinig und prozessten schliesslich auch noch miteinander.

anhydrid (SiO_2) ableitbaren Säuren resp. Polysäuren, die sog. Silikate, in Gemeinschaft mit den aus Siliciumdioxyd bestehenden Mineralien den Hauptbestandteil der Erde ausmachen, so ergibt sich daraus hinreichend die Wichtigkeit dieser chemischen Verbindung.

Frage 865. Wie kann man künstlich Siliciumdioxyd gewinnen?

Antwort. Auf künstlichem Wege kann man Siliciumdioxyd darstellen:

1). durch Verbrennen von amorphem Silicium im Sauerstoffstrome:

$$Si + O_2 = SiO_2$$

Silicium — Sauerstoff — Siliciumdioxyd

2). durch Einleiten von Fluorsilicium [1]) in Wasser:

$$SiFl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HFl$$

Siliciumfluorid — Wasser — Kieselsäure — Fluorwasserstoffsäure

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

Kieselsäure — Siliciumdioxyd — Wasser

3). aus allen Mineralien, welche Siliciumdioxyd in Form von Salzen enthalten, indem man dieselben zuerst durch Schmelzen [2]) mit Alkalikarbonaten in lösliche Alkalisilikate überführt, dann diese mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und schliesslich die so entstandene Kieselsäure durch Glühen in Anhydrid verwandelt:

$$CaSiO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CaCO_3$$

Calciumsilikat — Natriumkarbonat — Natriumsilikat — Calciumkarbonat

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

Natriumsilikat — Chlorwasserstoffsäure — Kieselsäure — Chlornatrium

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

Kieselsäure — Siliciumdioxyd — Wasser

Erkl. 2193. Die beim Zersetzen löslicher Alkalisilikate sich als Gallerte abscheidende Kieselsäure wird durch Colieren von der fluorwasserstoffhaltigen Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und geglüht, wobei sie unter Wasserverlust in ein lockeres Pulver von Siliciumdioxyd verwandelt wird.

Erkl. 2194. Man schmilzt zu diesem Zwecke das betreffende Mineral mit seinem dreifachen Gewicht entwässerter Soda in einem irdenen Tiegel bis zum ruhigen Fluss. Nach dem Erkalten behandelt man die geschmolzene, zerkleinerte Masse mit Wasser, von welchem das kieselsaure Natrium, sowie überschüssiges Natriumkarbonat gelöst werden. Diese wässerige event. filtrierte Lösung lässt man in überschüssige, mässig konzentrierte Salzsäure einfliessen; die aus dem kieselsauren Natrium dadurch abgeschiedene Kieselsäure ist in frisch gefälltem Zustande in Wasser und noch mehr in verdünnter Salzsäure löslich. Dampft man aber die Lösung zur Trockne ein, so hinterbleibt die Kieselsäure in unlöslicher Form. Den Rückstand befreit man durch mehrstündiges Behandeln mit konzentrierter Salzsäure von den Beimengungen, so dass schliesslich nur reine Kieselsäure zurückbleibt, welche man zuletzt mit Wasser auswäscht, abfiltriert, trocknet und glüht.

---

[1]) Siehe Erkl. 2193.
[2]) „ „ 2194.

Frage 866. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften des Siliciumdioxyds?

Antwort. Das „künstliche, amorphe Siliciumdioxyd" (SiO_2) bildet ein lockeres, geschmackloses Pulver, welches wegen seiner Rauhheit zwischen den Zähnen knirscht. Durch heftiges Glühen im Gebläseofen lässt es sich in die kristallinische (quarzige) Form überführen. In Wasser und in allen Säuren, ausser Fluorwasserstoffsäure, ist es unlöslich. Von letzterer [1]) wird es unter Wasserbildung in Siliciumtretrafluorid verwandelt:

$$SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O$$

Silicium-dioxyd, Fluor-wasserstoff-säure, Silicium-tetra-fluorid, Wasser

Von kochenden Alkalien wird das künstliche Siliciumdioxyd aufgelöst in gleicher Weise wie die natürlich vorkommenden amorphen Varietäten, während der Quarz, Bergkristall etc., d. h. die kristallisierten Modifikationen von kochenden Alkalien nicht verändert werden [2]). Durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden resp. Alkalikarbonaten werden alle Arten des Siliciumdioxyds in lösliche Form übergeführt:

$$SiO_2 + 2\,NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Siliciüm-dioxyd, Natrium-hydroxyd, Metakiesel-saures Natrium, Wasser

$$SiO_2 + 4\,NaOH = Na_4SiO_4 + 2\,H_2O$$

Silicium-dioxyd, Natrium-hydroxyd, Orthokiesel-saures Natrium, Wasser

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Silicium-dioxyd, Kohlensau-res Natrium, Metakiesel-saures Natrium, Kohlen-dioxyd

$$SiO_2 + 2\,Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + 2\,CO_2$$

Silicium-dioxyd, Kohlensau-res Natrium, Orthokiesel-saures Natrium, Kohlen-dioxyd

Hierbei entstehen glasartige, in Wasser lösliche und daher „Wasserglas" genannte Verbindungen, welche die kieselsauren Salze [3]): Na_2SiO_3 und Na_4SiO_4 enthalten.

Das „amorphe Siliciumdioxyd" bildet, stets neben Wasser, die Substanz einer Reihe von natürlich vorkommenden Mineralien, zu denen vor allem der Opal

[1]) Siehe Erkl. 2195.
[2]) „ „ 2196.
[3]) „ „ 2197.

Erkl. 2195. Von Fluorwasserstoffsäure wird auch das kristallisierte Siliciumdioxyd, aber weit langsamer, angegriffen. Man kann dieses Reagens daher benutzen, um schnell zu prüfen, ob ein Mineral — wie es z. B. beim Achat der Fall ist — aus amorphem und kristallisiertem Kieselsäureanhydrid besteht.

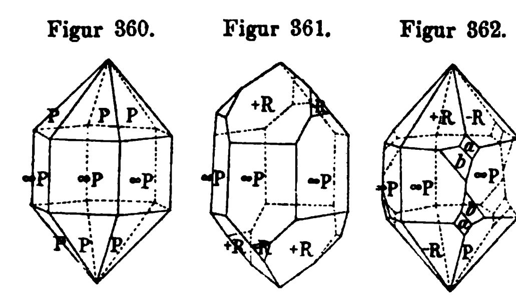
Erkl. 2196. *Fuchs* hat zuerst auf diese interessante Thatsache, sowie auf die daraus sich ergebende Methode zur Bestimmung von amorphem neben kristallisiertem Siliciumdioxyd hingewiesen.

Erkl. 2197. Die Säure H_2SiO_3 wird Metakieselsäure, diejenige von der Zusammensetzung H_4SiO_4 Orthokieselsäure genannt.

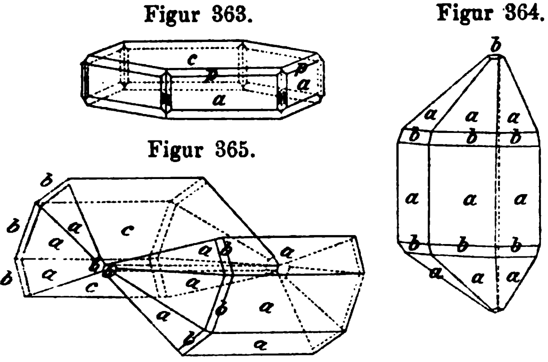
Erkl. 2198a. In der Natur kommen gewisse Mineralien vor, welche aus amorphem und kristallinischem Kieselsäureanhydrid bestehen. So bilden der Achat, Feuerstein und Carneol solche Gemenge von quarziger und opalartiger Kieselsäure. Das Vorhandensein dieser beiden Bestandteile nebeneinander lässt sich vermittels der in den Erkl. 2195 und 2196 angegebenen Methoden deutlich nachweisen.

Erkl. 2198b. Die Mehrzahl der Kieselmineralien finden eine ausgedehnte Verwendung. Der Bergkristall, der Quarz, der weisse Sand, der Feuerstein werden in der Glas- und Porzellanfabrikation verwendet (siehe Erkl. 2198c). Der Carneol, Opal, Amethyst, Rauchtopas, reine Bergkristall, Achat, Chalcedon etc. dienen zu Schmucksachen und werden in Oberstein und Idar zu vielen hunderten von Zentnern alljährlich verarbeitet.

Erkl. 2198c. Das Siliciumdioxyd oder die Kieselerde galt früher für eine Erde. Man nannte sie terra vitrescibilis d. h. glasartige Erde, weil man sie als den wesentlichsten Bestandteil, der zur Glasfabrikation dienenden Mineralien betrachtete. Bald hielt man das Siliciumdioxyd für den Grundstoff aller anderen Erden, bald verwechselte man es mit der Thon- und Kalkerde.



Hauptformen, in welchen das kristallisierte Siliciumdioxyd als Quarz vorkommt. (Kombinationen des sechsseitigen Prismas mit Rhomboëdern.)



Hauptformen, in welchen das kristallisierte Siliciumdioxyd als Tridymit vorkommt. [Kombination von Prismen und einer Pyramide (Figur 363), Drillingskristalle (Figur 364), zwei Drillingskristalle zu einem Zwillingskristall verwachsen (Figur 365)]

gehört und deren spez. Gewicht 2,1—2,2 beträgt. Seine Eigenschaften sind im wesentlichen mit denen des künstlichen amorphen Kieselsäureanhydrids identisch.

Das „kristallisierte[1]) Siliciumdioxyd", dessen spez. Gewicht 2,6 beträgt, kommt in Formen des hexagonalen Systems vor und zwar:

1). in sog. trapezoëdrisch-tetartoëdrischer Ausbildung, welche an den meist von Prismen und Rhomboëdern umgrenzten Kristallen des Quarzes, Bergkristalles etc. mehr oder weniger deutlich hervortritt (siehe die Fig. 360—362);

2). in meist zu Drillingen vereinigten Kombinationen von hexagonalen Prismen und Pyramiden als Tridymit (siehe die Fig. 363—365).

Das kristallisierte Siliciumdioxyd wird im Gegensatz zum amorphen von heisser Natronlauge nicht angegriffen, von schmelzenden Alkalihydroxyden und Alkalikarbonaten, sowie von Fluorwasserstoffsäure wird es schwerer, aber ebenfalls aufgelöst[2]).

[1]) Siehe Erkl. 2198 a.
[2]) „ „ 2198 b.

81). Ueber die chemischen Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Frage 867. Welche Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff sind bekannt?

Antwort. Von Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff konnten Säuren oder Hydrate, entstanden aus dem Anhydrid $= SiO_2$ durch Wasseraddition wie $SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$, $SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$ und sog. Polykieselsäure in reiner Form bisher nicht isoliert werden [1]). Dagegen kennt man von denselben eine grosse Zahl Salze, welche „Silikate" genannt werden und folgenden hypothetischen Säuren entsprechen:

1). Orthokieselsäure oder Siliciumtetrahydrat . . . $= H_4SiO_4$ oder $Si(OH)_4$,

2). Metakieselsäure $= H_2SiO_3$ oder $SiO(OH)_2$,

3). Polykieselsäure $= H_2Si_2O_5$ u. s. w.

[1]) Siehe Erkl. 2199.

Erkl. 2199. Ein sauerstoffärmeres Hydroxyd des Siliciums, sog. „Silicon" $= H_2Si_2O_3$ (?) entsteht, wenn Siliciumcalcium mit kalter Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht wird, unter starker Wasserstoffentwickelung und Lösung von Chlorcalcium. Das sogen. Silicon bildet durchscheinende, gelbe Blättchen, die sich unter Wasser im Sonnenlichte allmählich in ein weisses, dem Siliciumameisensäureanhydrid ähnliches Hydrat verwandeln und beim Erhitzen unter Luftabschluss, ausser Wasserstoff und amorphem Silicium, Siliciumdioxyd liefern.

Erkl. 2200. Das Disiliciumhydroxyd = $H_2Si_2O_4$ wurde Silicooxalsäure genannt, weil es entsprechend der Oxalsäure = $H_2C_2O_4$ zusammengesetzt ist.

Sicher bekannt sind aber die Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen des Siliciums:

4). Silicoameisensäureanhydrid [1]) oder Leucon . . . = $H_2Si_2O_3$ und

5). Silicooxalsäure [2]) oder Disiliciumhydroxyd . . = $H_2Si_2O_4$.

[1]) Siehe Erkl. 2164.
[2]) „ „ 2200.

1). Ueber die Orthokieselsäure oder das Siliciumtetrahydrat im allgemeinen.

Hypothetische Formel = H_4SiO_4 oder $Si(OH)_4$. Molekulargewicht = 96?

Frage 868. Was ist von der Orthokieselsäure anzuführen?

Erkl. 2201. Hinsichtlich der Dialyse [von διά (dia) = durch, und λύω (lyo) = löse] und des dabei angewandten Dialysators sei folgendes erwähnt: Alle kristallisierbaren, löslichen Substanzen, wie Kochsalz, vermögen durch vegetabilische Häute, auch durch Pergamentpapier zu diffundieren, d. h. hindurchzudringen (von dem lat. diffundo = giesse auseinander). Man bezeichnet dieselben als „Kristalloide“ [von κρύσταλλος (kristallos) = Kristall und εἶδος (eidos) = Gestalt, also kristallähnliche Körper], während die nicht diffundierbaren Verbindungen, zu denen Leim (lat. = colla), Gummi, Eiweiss, Stärke u. a. gehören „Colloide“ (von colla = Leim) genannt werden.

Figur 366.



Um eine Trennung beider, der Kristalloide und Colloide, eine sog. Dialyse auszuführen, überspannt man einen kurzen, weiten Glascylinder a a, siehe Fig. 366, auf der einen Seite mit Pergamentpapier b, welches man durch Bindfaden möglichst luftdicht befestigt. Diesen sogen. Dialysator hängt man in ein mit reinem Wasser gefülltes Gefäss c c; in ersteren wird das zu trennende Gemisch, im vorliegenden Falle ein Gemenge von Wasser, Salzsäure, Kochsalz, Kieselsäure hineingegossen. Der auch als „Osmose“ bezeichnete Prozess beginnt nun sofort, d. h. die Kochsalz- und Salzsäureteilchen diffun-

Antwort. Zersetzt man Fluorsilicium mit Wasser oder eine wässerige, nicht konzentrierte Lösung von kieselsauren Alkalien (z. B. von sog. Wasserglas) mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich eine voluminöse Gallerte ab, welche der Formel H_4SiO_4 ziemlich genau entspricht und als Orthokieselsäure betrachtet wird:

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiFl_6$$

Silicium-tetra-fluorid — Wasser — Orthokieselsäure — Kieselfluorwasserstoff

$$Na_4SiO_4 + 4\,HCl = H_4SiO_4 + 4\,NaCl$$

Orthokieselsaures Natrium — Chlorwasserstoffsäure — Orthokieselsäure — Chlornatrium

Die sog. lösliche, gallertartige oder Orthokieselsäure = H_4SiO_4 besitzt die Eigenschaft, sich in frisch gefälltem Zustande in Wasser und besonders leicht in verdünnter Säure aufzulösen, worauf auch folgende Methode der Gewinnung einer reinen wässerigen Lösung von Orthokieselsäure beruht:

Zu diesem Zweck giesst man die wässerige Wasserglaslösung in überschüssige verdünnte Salzsäure, wobei aus dem oben erwähnten Grunde keine Abscheidung von Kieselsäure erfolgt. Letztere bleibt vielmehr mit Kochsalz in der salzsauren Flüssigkeit gelöst. Um nun aus diesem Gemisch eine reine wässerige Kieselsäurelösung darzustellen, bedient man sich der Dialyse [1]), indem man die Flüssigkeit in den sog. Dialysator a a (siehe Fig 366) schüttet und diesen in ein mit reinem

[1]) Siehe Erkl. 2201.

dieren aus dem Dialysator durch das Pergamentpapier solange, bis in beiden Flüssigkeiten gleiche Mengen von Kristalloiden enthalten sind, bis gewissermassen Gleichgewicht eingetreten ist. Ersetzt man nun das Kochsalz und Salzsäure enthaltende Wasser des äusseren Behälters durch reines, so beginnt die Diffusion von neuem, und man wiederholt dies solange, bis eine Probe aus dem Dialysator nicht mehr auf Natrium und Chlor reagiert, in letzterem also nur reine Kieselsäurelösung enthalten ist.

Erkl. 2202. Stark verdünnte Lösungen der Orthokieselsäure können sogar gekocht werden, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt. Es ist daher nicht auffällig, dass gelöste Kieselsäure nicht nur fast regelmässig in kalten, natürlich Wassern, sondern sogar in grossen Mengen in heissen, vulkanischen Quellen (Reicum und Geisir auf Island und den geisirartigen Quellen am oberen Yellowstone-Fluss Nordamerikas) vorkommt und sich in der Umgebung solcher Quellen als sogen. Kieselsinter ausgeschieden findet.

Wasser gefülltes Gefäss cc hängt. Nach einer gewissen Zeit, während welcher das in dem grossen Gefässe cc befindliche Wasser wiederholt erneuert werden muss, hinterbleibt in dem Dialysator aa eine reine wässrige Kieselsäurelösung, welche frei von Chlorwasserstoff und Kochsalz und farb- und geschmacklos ist.

Sie lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur im trockenen Vakuum bis zu einem Gehalte von 12 bis 14 % Kieselsäure (als SiO_2 berechnet) konzentrieren [1], trübt sich aber bei weiterem Abdunsten rasch und gesteht zu einer halbdurchsichtigen und „unlöslichen“ Gallerte von sog. Metakieselsäure = H_2SiO_3.

[1]) Siehe Erkl. 2202.

2). Ueber die Metakieselsäure im allgemeinen.

Hypothetische Formel = H_2SiO_3 oder $SiO(OH)_2$. Molekulargewicht = 78.

Frage 869. Was ist über die Metakieselsäure zu erwähnen?

Antwort. Wird eine Lösung von sog. Orthokieselsäure längere Zeit gekocht, stark konzentriert, mit einem Salz [1]) versetzt oder wird in dieselbe Kohlensäureanhydridgas geleitet, so scheidet sich eine Gallerte aus, deren Zusammensetzung der Formel: H_2SiO_3 sehr nahe kommt und welche in der Regel als Metakieselsäure oder unlösliche, gallertartige Kieselsäure bezeichnet wird:

$$\underset{\text{Orthokieselsäure}}{H_4SiO_4} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Metakieselsäure}}{H_2SiO_3}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bildet die sog. Metakieselsäure ein zartes, schneeweisses und leichtes Pulver, welches unter Wasserabgabe beim Erwärmen in sog. Polykieselsäure und beim Glühen in Siliciumdioxyd übergeht:

$$2H_2SiO_3 - H_2O = H_2Si_2O_5$$
$$\underset{\text{Metakieselsäure}}{3H_2SiO_3} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Polykieselsäure}}{H_4Si_3O_8}$$
$$\underset{\text{Metakieselsäure}}{H_2SiO_3} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Siliciumdioxyd}}{SiO_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 2203.

Erkl. 2203. Kieselgallerte oder Metakieselsäure erhält man auch, wenn konzentrierte Wasserglaslösung mit Chlorwasserstoffsäure vermischt wird. Hierbei erstarrt der ganze Inhalt des Gefässes, so dass dasselbe umgekehrt werden kann, ohne dass jener ausfliesst.

Als wasserhelle, homogene Masse erhält man aber diese Kieselsäuregallerte, wenn ca. 45 cbcm der käuflichen Lösung von gewöhnlichem Natriumwasserglas in einem grossen Becherglas mit 700 cbcm Wasser verdünnt und hierauf mit 120 cbcm einer kalt gesättigten Chlorammoniumlösung (Salmiak) versetzt. Es erstarrt dann nach einigen Stunden der ganze Inhalt des Becherglases zu einer fast klaren, gallertartigen Masse.

3). Ueber die sog. Polykieselsäuren im allgemeinen.

Frage 870. Was ist über die Polykieselsäuren anzuführen?

Antwort. Unter den natürlich vorkommenden Silikaten gibt es eine grosse Zahl, denen sog. Polykieselsäuren [1]) zu Grunde liegen. Diese sind bisher noch nicht in reiner Form isoliert; man kann sich dieselben aber durch Wasseraustritt [2]) aus mehreren Kieselsäuremolekulen entstanden denken, z. B. nach dem Schema:

$$\begin{matrix} & OH \\ Si & OH \\ & OH \\ & OH \\ & OH \\ Si & OH \\ & OH \\ & OH \end{matrix} - 3H_2O = \begin{matrix} & OH \\ Si & O \\ & O \\ Si & O \\ & OH \end{matrix} = H_2Si_2O_5$$

2 Molekule Ortho-kieselsäure — Wasser — Zweibasische Dikieselsäure

oder:

$$\begin{matrix} & OH \\ Si & OH \\ & OH \\ & OH \\ & OH \\ Si & OH \\ & OH \\ & OH \\ & OH \\ Si & OH \\ & OH \\ & OH \end{matrix} - 4H_2O = \begin{matrix} & OH \\ Si & O \\ & O \\ Si & O \\ & O \\ & OH \\ Si & OH \\ & OH \end{matrix} = H_4Si_3O_8$$

3 Molekule Ortho-kieselsäure — Wasser — Vierbasische Trikieselsäure

u. s. w.

[1]) Siehe Erkl. 2204.
[2]) „ „ 2205.

Erkl. 2204. Als Beispiele von Salzen dieser Polykieselsäuren seien erwähnt:

1). der Petalit = $\begin{matrix} & ONa \\ Si & O \\ & O \\ Si & O \\ & OLi, \end{matrix}$

welcher der nebenstehenden Dikieselsäure entspricht;

2). der Orthoklas (Kalifeldspat) = $\begin{matrix} & OK \\ Si & O \\ & O \\ Si & O \\ & O \\ & O \\ Si & O \\ & O \quad Al, \\ & O \end{matrix}$

dessen Formel auf die nebenstehende Trikieselsäure zurückzuführen ist.

Erkl. 2205. Die gleiche Eigenschaft, durch sogen. Kondensation mehrerer Säuremolekule unter Wasseraustritt Polysäuren zu bilden, ist bereits bei der Schwefelsäure (siehe Erkl. 1543) und der Phosphorsäure (vergl. Seite 681) hervorgehoben.

4). Ueber das Silicoameisensäureanhydrid oder Leucon im allgemeinen.

(Formel = $H_2Si_2O_3$ oder $\begin{matrix} HSiO \\ HSiO \end{matrix}\!\!>O$. Molekulargewicht = 106.

Frage 871. Was ist von dem Silicoameisensäureanhydrid bemerkenswert?

Antwort. Das Silicoameisensäureanhydrid oder Leucon [1]) = $H_2Si_2O_3$ entsteht durch Einwirkung von eiskaltem Wasser auf Siliciumtrihaloide, z. B. Siliciumchloroform:

$$2\,HSiCl_3 + 3\,H_2O = H_2Si_2O_3 + 6\,HCl$$

Siliciumchloroform — Wasser — Silicoameisensäureanhydrid — Chlorwasserstoffsäure

Es bildet einen weissen, amorphen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, der äusserst beständig ist, z. B. beim Erhitzen an der Luft bis auf 300° keine Zersetzung erleidet und von konzentrierten Säuren, selbst Salpersäure, nicht verändert, von Fluorwasserstoffsäure aber unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird:

$$H_2Si_2O_3 + 8\,HFl = 2\,SiFl_4 + 3\,H_2O + 2\,H_2$$

Silicoameisensäureanhydrid — Fluorwasserstoffsäure — Siliciumtetrafluorid — Wasser — Wasserstoff

[1]) Siehe die Erkl. 2206 und 2164.

Erkl. 2206. Das Silicoameisensäureanhydrid oder Leucon ($H_2Si_2O_3$) wird von Alkalien unter stürmischer Wasserstoffentwickelung zu kieselsaurem Salz gelöst:

$$H_2Si_2O_3 + 4\,KOH = 2\,K_2SiO_3 + H_2O + 2\,H_2$$

Silicoameisensäureanhydrid — Kaliumhydroxyd — Kieselsaures Kalium — Wasser — Wasserstoff

---

5). Ueber die Silicooxalsäure oder das Disiliciumhydroxyd im allgemeinen.

Formel = $H_2Si_2O_4$ oder $\begin{matrix} SiO.OH \\ | \\ SiO.OH \end{matrix}$. Molekulargewicht = 122.

Frage 872. Was ist im wesentlichen von der Silicooxalsäure bekannt?

Antwort. Die Silicooxalsäure ($H_2Si_2O_4$) scheidet sich als weisse Masse ab, wenn Siliciumtrihaloide, z. B. Siliciumtrichlorid oder -jodid mit Wasser von 0° zersetzt werden:

$$\begin{matrix} SiCl_3 \\ \\ SiCl_3 \end{matrix} + 4\,H_2O = \begin{matrix} SiO.OH \\ | \\ SiO.OH \end{matrix} + 6\,HCl$$

Siliciumtrichlorid — Wasser — Silicooxalsäure — Chlorwasserstoff

In Alkalilauge löst sich die Silicooxalsäure sehr leicht:

$$H_2Si_2O_4 + 4\,KOH = 2\,K_2SiO_3 + 2\,H_2O + H_2$$
Silicooxalsäure, Kaliumhydroxyd, Metakieselsaures Kalium, Wasser, Wasserstoff

während sie beim Erhitzen in Siliciumdioxyd und Wasserstoff zerfällt:

$$H_2Si_2O_4 = 2\,SiO_2 + H_2$$
Siliciumoxalsäure, Siliciumdioxyd, Wasserstoff

82). Ueber die chemische Verbindung des Siliciums mit Schwefel.

Frage 873. Was ist über die Verbindbarkeit des Siliciums mit Schwefel anzuführen?

Antwort. Silicium und Schwefel vereinigen sich bei Glühhitze direkt und zwar nur in einem einzigen Verhältnis miteinander zu Schwefelsilicium = SiS_2.

Ueber das Schwefelsilicium im allgemeinen.

Formel = SiS_2. Molekulargewicht = 92.

Frage 874. Was ist hauptsächlich von dem Schwefelsilicium erwähnenswert?

Antwort. Erhitzt man amorphes Silicium im Schwefeldampf zum Glühen, so sublimieren lange, seidenglänzende, asbestartige Nadeln von Schwefelsilicium an:

$$Si_2 + 2\,S_2 = 2\,SiS_2$$
Silicium, Schwefel, Schwefelsilicium

Dasselbe findet aber auch statt, wenn man über ein weissglühendes, inniges Gemisch von Kieseldioxyd und Holzkohle Schwefelkohlenstoffdampf leitet:

$$SiO_2 + C + CS_2 = SiS_2 + 2\,CO$$
Siliciumdioxyd, Kohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelsilicium, Kohlenoxyd

Das Schwefelsilicium = SiS_2 ist wenig beständig, zersetzt sich schon an der Luft durch die in ihr enthaltenen Wasserdämpfe in Kieselsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff:

$$SiS_2 + 2\,H_2O = SiO_2 + 2\,H_2S$$
Schwefelsilicium, Wasser, Kieselsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff

Erkl. 2207. Beim Durchleiten von trocknem Schwefelwasserstoff und dampfförmigem Siliciumtetrachlorid durch eine rotglühende Porzellanröhre entsteht nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + H_2S = SiCl_3SH + HCl$$
Siliciumtetrachlorid, Schwefelwasserstoff, Siliciumchlorhydrosulfid, Salzsäure

die als „Siliciumchlorhydrosulfid", „Trichlorsiliciummercaptan" oder „Siliciumtrichlorürthiohydrat" bezeichnete Verbindung. Dieselbe bildet ein bei 90° siedendes Oel, setzt sich mit Brom zu dem gemischten Chlorbromderivate $SiCl_3Br$ um:

$$SiCl_3SH + Br_2 = SiCl_3Br + HBr + S$$
Siliciumchlorhydrosulfid, Brom, Bromchlorsilicium, Bromwasserstoffsäure, Schwefel

und zerfällt mit Wasser in folgendem Sinne:

$$SiCl_3SH + 3\,H_2O = H_2SiO_3 + 3\,HCl + H_2S$$
Siliciumchlorhydrosulfid, Wasser, Metakieselsäure, Salzsäure, Schwefelwasserstoff

und zerfällt mit viel Wasser sofort in lösliche (Ortho-) Kieselsäure und Schwefelwasserstoff:

$$SiS_2 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 2H_2S$$

Schwefelsilicium, Wasser, Orthokieselsäure, Schwefelwasserstoff

(Siehe Erkl. 2207.)

83). Ueber die chemische Verbindung des Siliciums mit Stickstoff.

Frage 875. Was ist über die Verbindbarkeit des Siliciums mit Stickstoff zu bemerken?

Antwort. Bei sehr hoher Temperatur vereinigen sich Silicium und Stickstoff zu der Verbindung:

Stickstoffsilicium = Si_2N_3 (?).

Ueber das Stickstoffsilicium im allgemeinen.

Formel = Si_2N_3. (?) Molekulargewicht = 98.

Frage 876. Was ist von dem Stickstoffsilicium erwähnenswert?

Antwort. Wird über amorphes Silicium, welches in einer Porzellanröhre bis zur Weissgluth erhitzt ist, trockenes Stickstoffgas geleitet, so verwandelt sich das Silicium in einen weissen, amorphen, indifferenten Körper, welcher aus Stickstoffsilicium besteht:

$$Si_4 + 3N_2 = 2Si_2N_3$$

Silicium, Stickstoff, Stickstoffsilicium

Das Stickstoffsilicium (Si_2N_3) verändert sich beim Glühen an der Luft nicht, zerfällt beim Schmelzen mit Alkalien in kieselsaures Salz und Ammoniak, ist aber im übrigen nicht näher untersucht.

(Siehe Erkl. 2208.)

Erkl. 2208. Man hatte früher versucht, Siliciumstickstoffverbindungen durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorsiliciumverbindungen zu gewinnen. Allein die erzielten Produkte hatten keine konstante Zusammensetzung. Erst in letzter Zeit ist durch Behandlung von reinem Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak die Verbindung: Siliciumwasserstoffstickstoff, eine unschmelzbare, weisse Substanz erhalten worden, welche auf Grund der Analysen die Zusammensetzung = SiN_2H_2 besitzt, mithin nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + 2NH_3 = SiN_2H_2 + 4HCl$$

Siliciumtetrachlorid, Ammoniak, Siliciumwasserstoffstickstoff, Chlorwasserstoffsäure

entstanden ist.

Berichtigungen.

Anmerkung: Dem Studierenden wird empfohlen, nachstehende Berichtigungen an der betreffenden Stelle einzutragen.

Seite
30. In Erkl. 118 lies „(siehe Anmerkung 2)“ statt „(siehe Anmerkung 3)“.
30. „ „ 119 lies „(siehe Anmerkung 3)“ statt „(siehe Anmerkung 2)“.
44. „ „ 194 lies „Experiment 17“ statt „Experiment 18“.
47. „ „ 209 Zeile 4 von unten lies „Kohlensäureanhydrid“ statt „Kohlensäureanhydrit“.
110. „ „ 414 Zeile 2 von oben lies „Platinglühlichts“ statt „Ptatinglühlichts“.
116. „ „ 438 Zeile 8 von oben lies „dieselben“ statt „dieselbe“.
120. Die Erkl. 451 lies: „Unter ‚bleibender‘ Härte des Wassers versteht man diejenige welche durch Kalk- oder Magnesiasalze, wie schwefelsaurer Kalk (Gips), schwefelsaure Magnesia, Chlorcalcium oder Chlormagnesium erzeugt ist, indem sich die letzteren durch einfaches Kochen aus dem Wasser nicht entfernen lassen.“
124. Die Ueberschrift *ε*). lies „*ε*). Ueber die Entdeckung der Wasserzusammensetzung im allgemeinen“.
124. In Frage und in Antwort 105 lies „Entdeckung der Wasserzusammensetzung“ statt „Entdeckung des Wassers“.
124. In Erkl. 459a lies in dem Schlusssatz „Deimann Paets und Troostwyk“ statt „Deimann und Paets in Troostwyk“.
127. In der Erkl. 469 Zeile 5 von oben lies (siehe Erkl. „462“) statt „463“.
135. In Erkl. 482 lies in der ersten Zeile „Chromsäureanhydrid“ statt „Chromsäureanhydryd“.
136. „ „ 490 Zeile 2 von unten lies „was“ statt „welches“.
136. „ „ 491 und Antwort der Frage 115 lies „*Thénard*“ statt „*Thenard*“.
140. „ „ 496 Zeile 4—5 lies „gewöhn-lich“ statt „gewöhn-ig“.
143. „ „ 502 Zeile 5 von oben lies „la désoxydation“ statt „la désoxy ¦ dation“.
148. „ „ 515 setze hinter *ὑγρός* „(hygrós)“ und hinter *σκοπεῖν* „(skopein)“.
151. Die letzte Zeile unten rechts vervollständige in: „[1]) Siehe die Erkl. 524, 985 und Antwort der Frage 327“.
158. In Erkl. 535 Zeile 6 von oben lies „welcher“ statt „welche“.
167. „ „ 553 Zeile 7 von oben lies „Regeldetriansatz“ statt „Regeldetrisatz“ und in Zeile 13 von oben lies „766“ statt „nur 766“.
167. In Erkl. 554 Zeile 4 von oben lies „Inhalt“ statt „Gehalt“.
168. „ „ 555 Zeile 4 von oben lies „werden“ statt „wird“.
172. In der Ueberschrift: Ueber das Ammoniak . . . . lies „Stickstofftrihydrür“ statt „Stickstoffhydrür“.
173. In Experiment 68 Zeile 6 von oben lies „i“ statt „j“.
174. In Zeile 19 von oben rechts lies „I“ statt „J“.
175. In Experiment 71, am Anfang der Gleichung lies „$6\,KNO_3$“ statt „$6\,KNO_2$“.
178. „ „ 75 Zeile 6 von oben lies „Hälfte mit“ statt „Hälfte voll mit“.
180. Am Anfang der Gleichung lies „$2\,NH_4Cl$“ statt „2 NH 4 Cl“.

Seite

183. In Erkl. 588 erste Zeile setze hinter „Chlorsilber-Ammoniak“ die Formel = $2 AgCl, 3 NH_3$.
198. „ „ 615 Zeile 3 von oben lies „ausschliesslich“ statt „aller“.
199. In der zweiten Gleichung von oben über: Oxalsaures Calcium lies „CaC_2O_4“ statt „CaC_2C_4“.
203. In Erkl. 625 in der ersten Zeile lies „multiple“ statt „multiplen“.
204. In der Erkl. 629 letzte Zeile unten lies „kleine Stücke“ statt „kleinen Stücken“.
216. Der Erkl. 662 ist noch anzufügen: „Von den Säuren enthalten: die braune und gelbe = Stickstofftetroxyd:

$$\underset{\text{Stickstoff-dioxyd}}{NO} + \underset{\text{Salpeter-säure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Stickstoff-tetroxyd}}{3NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

die blaugefärbte = Stickstofftrioxyd:

$$\underset{\text{Stickstoff-dioxyd}}{4NO} + \underset{\text{Salpeter-säure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Stickstoff-trioxyd}}{3N_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

und die grüngefärbte = Stickstofftri- und tetroxyd.

224. In Antwort der Frage 193 Zeile 13 von oben lies „Salpetersäure (HNO_3)“ statt „Salpetersäure (H_2NO_3)“.
225. In der ersten Zeile rechts von oben lies „prozentig“ statt „prozentisch“.
233. In Erkl. 692 Zeile 2 von unten lies „erhielt“ statt „erhielte“.
233. „ „ 693 letzte Zeile lies „folgenden chemischen Prozesse“ statt „folgende chemische Prozesse“.
234. In Erkl. 694 Zeile 4 von oben lies „des Silbernitrats halber“ statt „halber des Silbernitrats“.
236. „ „ 700 letzte Zeile lies „begünstigen und fördern“ statt „begünstigt und fördert“.
246. In der letzten Zeile von unten rechts lies „gewissen Metallen“ statt „gewisser Metalle“.
252. In Experiment 122 Zeile 16 von unten lies „weil spezifisch schwerer“ statt „als spezifisch schwerer“.
253. In Erkl. 746 lies dreimal „von dem spezifischen Gewicht“ statt „vom spezif. Gewicht“.
254. In Zeile 5 und 6 von oben rechts lies „Melinit, Schiessbaumwolle [1]), sowie des neuen rauchlosen Schiesspulvers [2]) u. s. w. [1]) Siehe Erkl. 742. [2]) Siehe Erkl. 746a“ statt „Melenit, Schiessbaumwolle [1]) u. s. w. [2]) [1]) Siehe Erkl. 742. [2]) Siehe Erkl. 746“.
254. In Erkl. 743 ist am Schlusse noch der Zusatz zu machen: „(Siehe Erkl. 746)“.
254. Oben links ist noch nachzutragen: „Erkl. 746a. Ein rauch-, flammloses und wenig knallendes Schiesspulver wird nach *Hengst* auf folgende Weise erhalten: Man nitriert Haferstroh durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (siehe Erkl. 742), süsst die Masse mit kaltem Wasser gehörig aus, kocht sie dann mit Wasser einige Zeit, wäscht sie mit Potaschelösung und behandelt sie nun 2 bis 6 Stunden mit einer Lösung, welche auf 1000 l Wasser 12,5 kg Kalisalpeter, 3,12 kg chlorsaures Kalium, 12,5 kg schwefelsaures Zink und 12,5 kg Kaliumpermanganat enthält. Hierauf befreit man das Produkt durch Pressen vom grössten Teile der Feuchtigkeit, pulvert und körnt es und trocknet es dann vollständig.“
256. In Antwort der Frage 228 lies in der Gleichung unter der Formel NO_2Cl „Nitroxylchlorid“ statt „Nitrosyldichlorid“.
267. In Zeile 6 von oben rechts lies „Feuergewölbe“ statt „Feuergewölb“.
267. In Erkl. 788 Zeile 2 von oben lies „Knochen“ statt „Kohle“.
283. „ „ 825 Zeile 4 von oben lies „Sesamöl“ statt „Sesamiöl“.
284. „ „ 830 Zeile 2 von oben lies „Melsens“ statt „Melsen“.
290. „ „ 846 die zwei letzten Zeilen lies „eines besonders vorsichtigen Erhitzens“ statt „ein besonders vorsichtiges Erhitzen“.
303. In Erkl. 869 letzte Zeile lies „siehe auch Antw. der Frage 274“ statt „275“.
306. „ „ 876 Zeile 3 von oben lies „aus dem Kohlenstoff“ statt „aus Kohlenstoff“.
307. Rechts von oben lies in Zeile 2 „Entwickeler“ statt „Entwickler“ und in Zeile 17 „aus dem Kohlenstoff“ statt „aus Kohlenstoff“.

Seite
351. In Antwort der Frage 325 Zeile 6 von oben lies „($MgCl_2$)“ statt „(MgCl)“.
358. In Erkl. 996 lies die erste Gleichung „$MgCl_2 = Mg + Cl_2$“ statt „$MgCl = Mg + Cl$“.
478. „ „ 1330 Zeile 4 von oben lies „Carbonylchlorid“ statt „Carbonyloxyd“ und führe als weiteren Synonymen noch an: „Carboxylchlorid und Carboxyldichlorid“.
498. Ueber Frage 510 setze vor die Ueberschrift „γ).“ statt „β).“
511. Ueber Frage 521 setze vor die Ueberschrift „β).“ statt „γ).“
592. In Erkl. 1607 Zeile 4–5 von oben lies „Kohlendioxyds“ statt „Kohlendioxyd“.
594. „ „ 1609 Zeile 16 von oben lies „zuweilen“ statt „sehr häufig“.
„ „ „ Zeile 18 von oben lies „60—100“ statt „50—75“.
„ „ „ Zeile 19 von oben lies „250 bis 350“ statt „200 bis 300“.
596. „ „ 1617 Zeile 2 von oben ist das Wort „stellvertretender“ zu streichen.
618. „ „ 1672 Zeile 3 von oben lies (siehe Experiment „308“) statt „307“ und bezeichne die Abbildung mit Figur „337“ statt „335“.
618. In der Zeile 1 rechts lies Experiment „308“ statt „307“.
„ „ „ 2 „ lies Figur „337“ statt „335“.
„ „ „ 17 „ lies Experiment „309“ statt „308“.
624. In Erkl. 1685 lies 4). Die „Selendithionigsäure“ statt „Selendithionsäure“.
660. Der Erkl. 1792 ist noch anzufügen: „Nach der Trivalenz des Phosphors kommt „reinem“ Phosphorcalcium eigentlich die Formel = P_2Ca_3 zu. Es lässt sich daher auch unter Zugrundelegung von reinem Phosphorcalcium eine direkte Bildung von gasförmigem Phosphorwasserstoff annehmen:

$$P_2Ca_3 + 6HCl = 2PH_3 + 3CaCl_2$$

P_2Ca_3	$6HCl$	$2PH_3$	$3CaCl_2$
Phosphorcalcinm	Chlorwasserstoffsäure	Gasförmiger Phosphorwasserstoff	Chlorcalcium

664. In Erkl. 1804 Zeile 15 von oben lies „leitet“ statt „zersetzt“ und
„ „ „ Zeile 19 von oben lies „Menge von mit“ statt „Menge mit“.
671. Die Erkl. 1824 soll lauten: „Das Phosphortrichlorid (PCl_3) wird unter Anwendung von Metallretorten im grossen dargestellt und zur Herstellung des neuen Süssstoffes ‚Saccharin‘ und des Salicylsäure-Phenylesters, welcher unter dem Namen ‚Salol‘ als Arzneimittel dient.“
770. In Erkl. 2096 Zeile 3 von unten lies „Sedative Salt“ statt „Sedetave Salt“.

NB. Sollten sich ausser den vorstehend verzeichneten Druckfehlern noch weitere finden, so bitte ich die geehrten Leser, mich davon gefälligst in Kenntnis setzen zu wollen, damit dieselben eventuell in der nächsten Auflage möglichst beseitigt werden können.

Der Autor.

Dem II. Band (Metalle) wird ein ausführliches alphabetisches Sachregister über beide Bände beigegeben.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

